

N° D'ORDRE 2214

SÉRIE A

N° 1345

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ TABART

PHARMACIEN

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ISOMÉRISEMENT DE QUELQUES OXYDES D'ÉTHYLÈNE TRISUBSTITUÉS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Décembre 1931 devant la Commission d'examen.

MM. PERRIN, *Président.*

BLAISE, } *Examineurs.*
MARQUIS, }

PARIS

IMPRIMERIES VIEILLEMARD

16, RUE DE LA GLACIÈRE, 16

1931

N° D'ORDRE 2214

SÉRIE A

N° 1345

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ TABART

PHARMACIEN

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ISOMÉRISEMENT DE QUELQUES OXYDES D'ÉTHYLÈNE TRISUBSTITUÉS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Décembre 1931 devant la Commission d'examen.

MM. PERRIN, *Président.*
BLAISE, {
MARQUIS, } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIES VIELLEMARD

16, RUE DE LA GLACIÈRE, 16

—
1931

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. { H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.
E. PICARD.
Rémy PERRIER.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
N..... Mécanique Physique et expérimentale.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs..... { A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
Charles PÉREZ... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
Léon BERTRAND.. Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
Eugène BLOCH... Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN.. Théories physiques.
E. ESCLANGON... Astronomie.
H. BÉNARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM.. Botanique.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Mathématiques générales.



E. PÉCHARD..... Chimie (Enseigt P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY... Zoologie.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD..... Paléontologie.

M. FRÉCHET..... Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
BÉGHIN..... Mécanique théorique des fluides.
FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE..... Théories physiques.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
PRENANT..... Zoologie.
P. JOB..... Chimie générale.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.

Secrétaire..... A. PACAUD.

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TIFFENEAU 梟

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

*Qui m'a accueilli dans son laboratoire avec
la plus grande bienveillance et, avec l'exemple
d'une prodigieuse activité, m'a donné les plus
larges facilités pour mener à bien ce travail.*

*Témoignage de ma profonde gratitude et de
mon respectueux attachement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MADemoisELLE JEANNE LÉVY

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN MÉDECINE

DIRECTEUR TECHNIQUE DE L'INSTITUT DE BIOLOGIE CLINIQUE (HOPITAL COCHIN)

CHEF DU LABORATOIRE DE PHARMACOLOGIE DE LA

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

*Qui a dirigé pas à pas ces recherches et,
malgré la prolongation de mon travail, a su
me prodiguer jusqu'au bout ses conseils et ses
encouragements.*

*Hommage de ma très vive reconnaissance et
de ma déférente sympathie.*

$$\text{Ar. } \underset{|}{\text{CH}}-\text{O}-\underset{|}{\text{C}}: (\text{R}) (\text{R}')$$

En effet, comme l'a déjà montré l'étude de quelques cas judicieusement choisis, on sait que, d'une part, l'isomérisation de ces oxydes comporte la rupture de l'une des liaisons de l'oxygène pontal et que, d'autre part, cette rupture affecte tantôt l'une des liaisons oxydiques (schéma I), tantôt l'autre (schéma II) suivant la nature respective des radicaux acycliques R et R' et du radical cyclique Ar.

$$(I.) \quad \text{Ar.} \quad \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} = \text{Ar.} \quad \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} = \text{Ar.} \quad \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CO. R}'$$
$$(II.) \text{ Ar. } \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \diagdown \\ \text{R}' \end{array} = \text{Ar. } \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \diagdown \\ \text{R}' \end{array} = \text{CHO}-\text{C} \begin{array}{l} \text{Ar} \\ \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$$

Des résultats aussi différents peuvent s'expliquer en admettant des différences dans les capacités affinitaires des radicaux en jeu. On voit en effet, que là où la réaction s'accomplit suivant le schéma II les radicaux acycliques R et R'

sont constitués l'un et l'autre par deux méthyles, c'est-à-dire par celui des radicaux acycliques dont la capacité affinitaire est la plus forte alors que le radical cyclique Ar est un phényle, c'est-à-dire celui, parmi les radicaux cycliques dont la capacité affinitaire est la plus faible. Au contraire, là où la réaction a lieu suivant le schéma I ces rapports sont inversés ; en effet, dans le cas où R et R' sont des méthyles, le radical cyclique doit être un anisyle à très forte capacité affinitaire susceptible de l'emporter sur ces deux méthyles, et dans le cas où le radical cyclique est un phényle, ce radical ne l'emporte que si les deux radicaux acycliques R et R' sont des benzyles dont la capacité affinitaire est très faible.

On constate donc, comme d'ailleurs dans le cas plus simple des oxydes d'éthylène disymétriquement disubstitués, que la rupture de l'une des liaisons de l'oxygène pontal se produit du côté des radicaux dont la capacité affinitaire est prépondérante. On conçoit en effet que la rupture affecte la liaison la plus faible et que, étant donné l'influence exercée par les radicaux voisins, la liaison la plus fragile soit précisément celle qui possède à son voisinage les radicaux à forte capacité affinitaire.

Il s'ensuit que, d'après le sens suivant lequel se produit la rupture du pont oxydique dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués, on puisse tirer des conclusions sur les capacités affinitaires relatives des radicaux qui sont opposés.

C'est ainsi que les résultats exposés ci-dessus ont permis de formuler les relations suivantes concernant les capacités affinitaires de divers radicaux, qu'ils soient associés à un hydrogène, ou à un autre radical.



Cette conclusion confirme et complète ce que l'on savait déjà sur les radicaux anisyle et benzyle dont l'un possède la plus forte capacité affinitaire et l'autre la plus faible.

Il était intéressant de poursuivre cette étude en comparant à un même radical cyclique, le phényle, deux radicaux acycliques identiques ou différents dont les capacités affinitaires sont intermédiaires entre celles du méthyle et du benzyle.

Nous avons examiné les divers groupes suivants :

(C^2H^5 et C^2H^5), (CH^3 et C^2H^5), (CH^3 et C^3H^7), (CH^3 et C^7H^7),
(C^2H^5 et C^7H^7), (C^3H^7 et C^7H^7), (iso C^3H^7 et C^7H^7).

Comme on le verra dans les conclusions de ce travail, ces divers groupes de radicaux se comportent assez différemment.

Tandis que pour les quatre derniers groupes de radicaux, c'est-à-dire, pour ceux comprenant au moins un benzyle, la réaction d'isomérisation des oxydes d'éthylène se produit exclusivement suivant le schéma I, dans les trois autres cas, l'isomérisation a lieu à la fois suivant l'un et l'autre des schémas I et II, ce qui montre que les capacités affinitaires de ces trois groupes de radicaux sont sensiblement du même ordre de grandeur que celle du phényle. Avec aucun de ces trois groupes de radicaux la réaction n'a lieu exclusivement suivant le schéma II, ce qui montre que la somme des capacités affinitaires de ces radicaux est inférieure à celle du phényle, celle-ci n'étant dépassée que par les capacités affinitaires de deux méthyles.

*
**

Il est une autre question théorique que nous avons été amené, au cours de ce travail, à aborder ; à savoir celle qui concerne les aptitudes migratrices des radicaux. D'après les exemples étudiés ci-dessus, on voit que dans le schéma I, c'est-à-dire lorsque l'isomérisation s'effectue par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec l'atome de carbone monosubstitué, l'un des radicaux R ou R' peut émigrer seul ou d'une façon prépondérante donnant ainsi lieu à des migrations exclusives ou simultanées.

Le problème qui se pose est de déterminer parmi les divers radicaux acycliques R et R', quel est celui qui émigrera, soit exclusivement, soit d'une manière prépondérante. Jusqu'ici, dans des cas analogues, c'est toujours le

radical à faible capacité affinitaire qui émigre de préférence. L'étude de l'isomérisation des oxydes trisubstitués nous a conduit à des conclusions analogues que nous développerons dans la troisième partie de ce travail en même temps que nous essaierons de fixer les rapports qui semblent exister entre l'aptitude migratrice des radicaux étudiés et leur capacité affinitaire.

On trouvera ci-après le plan que nous proposons de suivre pour la description expérimentale de nos essais et l'exposé théorique des déductions faites en se basant seulement sur la théorie de l'affinité variable.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

Considérations générales sur la préparation des oxydes d'éthylène du type $C^6H^5.CH-O-C : (R) R'$ et sur leur isomérisation.

Chapitre Premier. — Généralités sur la préparation des carbures $C^6H^5.CH = C : (R) R'$

§ 1. — Généralités sur la préparation des alcools tertiaires $C^6H^5.CH^2-COH : (R) R'$

§ 2. — Généralités sur la préparation des alcools secondaires $C^6H^5.CHOH-CH : (R)^2$

Chapitre II. — Généralités sur l'oxydation perbenzoïque des dérivés éthyléniques $C^6H^5.CH = C : (R) R'$

Chapitre III. — Généralités sur l'isomérisation des oxydes d'éthylène $C^6H^5.CH-O-C : (R) R'$

§ 1. — Isomérisation par la chaleur.

§ 2. — Isomérisation par les acides.

Chapitre IV. — Généralités sur la préparation des aldéhydes trisubstitués $(C^6H^5) (R) R' : C-CHO$

§ 1. — Déshydratation des glycols



§ 2. — Généralités sur l'oxydation des alcools primaires trisubstitués $(C^6H^5)(R)R': C-CH^2OH$

§ 3. — Propriétés des aldéhydes trisubstitués.

§ 4. — Transposition aldéhydocétonique.

DEUXIÈME PARTIE

Etude expérimentale des oxydes de phényldialcoyléthylène de formule générale : $C^6H^5.CH-O-C : (R)^2$ et de leurs isomères.

Chapitre premier. — Oxyde de phényl.1.méthyl.2.propène.1.

Chapitre II. — Oxyde de phényl.1.éthyl.2.butène.1.

§ 1. — Phényl.1.éthyl.2.butène.1.

§ 2. — Préparation de l'oxyde de phényl.1.éthyl.2.butène.1.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

a) Action de la chaleur.

b) Action de l'acide sulfurique à 66° à 0°.

§ 4. — Phényl.2.éthyl.2.butanal.1.

§ 5. — Phényl.3.hexanone.4.

§ 6. — Diéthylacétophénone.

TROISIÈME PARTIE

Etude expérimentale des oxydes de phényldialcoyléthylène de formule générale : $C^6H^5 \cdot CH-O-C : (R) R'$ et de leurs isomères.

Chapitre premier. — Oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1.

- § 1. — Phényl.1.méthyl.2.butène.1.
- § 2. — Préparation de l'oxyde correspondant.
- § 3. — Isomérisation de cet oxyde.
 - a) Action de la chaleur.
 - b) Action de l'alumine à température élevée.
 - c) Action de l'acide sulfurique à 66° à 0°.
- § 4. — Phényl.2.méthyl.2.butanal.1.
- § 5. — Phényl.3.pentanone.2.
- § 6. — Phényl.2.pentanone.3.

Chapitre II. — Oxyde de phényl.1.méthyl.2.pentène.1.

- § 1. — Phényl.1.méthyl.2.pentène.1.
- § 2. — Préparation de l'oxyde correspondant.
- § 3. — Isomérisation de l'oxyde.
- § 4. — Phényl.2.méthyl.2.pentanal.1.
- § 5. — Phényl.2.méthyl.2.pentanol.1.
 - a) Préparation du nitrile phényl.2.méthyl.2.valérique.
 - b) Préparation de l'amide phényl.2.méthyl.2.valérique.
 - c) Hydrogénation de l'amide phényl.2.méthyl.2.valérique.

§ 6. — Phényl.3.hexanone.2.

§ 7. — Phényl.2.hexanone.3.

Chapitre III. — Oxyde de diphényl.1.3.méthyl.2.propène.1.

§ 1. — Diphényl.1.3.méthyl.2.propène.1.

§ 2. — Préparation de l'oxyde correspondant.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

a) Action de la chaleur.

b) Action de l'acide sulfurique concentré.

§ 4. — Diphényl.1.2.méthyl.2.propanal.3.

a) Nitrile diphényl.1.2.méthyl.2.propanoïque.3.

b) Amide diphényl.1.2.méthyl.2.propanoïque.3.

c) Hydrogénation de la diphényl.1.2.méthyl.2.propionamide.

§ 5. — Diphényl.1.2.butanone.3.

§ 6. — Diphényl.1.3.butanone.2.

Chapitre IV. — Oxyde de diphényl.1.3.éthyle.2.propène.1.

§ 1. — Diphényl.1.3.éthyl.2.propène.1.

§ 2. — Préparation de l'oxyde correspondant.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

a) Action de la chaleur.

b) Action de l'acide sulfurique concentré.

§ 4. — Diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3.

§ 5. — Diphényl.1.3.pentanone.2.

§ 6. — Diphényl.1.2.pentanone.3.

Chapitre V. — Oxyde de diphényl.1.3.propyl.2.propène.1.

§ 1. — Diphényl.1.3.propyl.2.propène.1.

§ 2. — Préparation de l'oxyde correspondant.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde correspondant.

a) Action de la chaleur.

b) Action de l'acide sulfurique concentré.

§ 4. — Diphényl.1.2.propyl.2.propanal.3.

a) Nitrile diphényl.1.2.propyl.2.propanoïque.

b) Amide diphényl.1.2.propyl.2.propanoïque.

c) Diphényl.1.2.propyl.2.propanol.3.

d) Diphényl.1.2.propyl.2.propanal.3.

e) Acide diphényl.1.2.propyl.2.propanoïque.3.

§ 5. — Diphényl.1.2.hexanone.3.

Chapitre VI. — Oxyde de diphényl.1.3.isopropyl.2.propène.1.

§ 1. — Diphényl.1.3.isopropyl.2.propène.1.

§ 2. — Préparation des oxydes correspondants.

§ 3. — Isomérisation des oxydes par l'acide sulfurique concentré.

§ 4. — Diphényl.1.2.méthyl.4.pentanone.3.

QUATRIÈME PARTIE

Exposition et discussion des résultats obtenus dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués.

Chapitre premier. — Influence des capacités affinitaires des radicaux substituants sur le sens de la rupture de la liaison de l'oxygène pontal dans les oxydes d'éthylène trisubstitués.

Chapitre II. — Etude comparée des aptitudes migratrices des radicaux de la série acyclique et de celles du benzyle.

Chapitre III. — Conclusions générales.

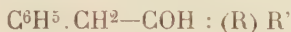
PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA PRÉPARATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE DU TYPE $C^6H^5.CH-O-C : (R) R'$ ET SUR LEUR ISOMÉRISATION.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur la préparation des carbures $C^6H^5.CH = C : (R) R'$

Ces carbures ont été préparés au moyen de deux méthodes différentes : soit, le plus couramment, par déshydratation des alcools tertiaires



soit exceptionnellement, par déshydratation de l'alcool secondaire



A cause de sa simplicité nous avons employé le plus généralement la première de ces méthodes ; cependant, dans le cas particulier du diéthylstyrolène, il nous a semblé préférable d'avoir recours au second procédé qui conduit sans aucun doute possible par élimination de l'oxhydryle secondaire avec l'hydrogène voisin au dialcoylstyrolène cherché.

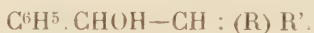
§ 1. — PRÉPARATION DES ALCOOLS TERTIAIRES



Ces alcools tertiaires s'obtiennent par action des halogénures d'alcoyle magnésium appropriés sur le phénylacétate d'éthyle, sur la phénylacétone ou sur des éthers sels de formule $R-COOC^2H^5$.

Les carbinols ainsi obtenus ont tous pu être isolés, par distillation dans le vide avec des rendements de 80 à 90 %. Les carbures éthyléniques correspondants s'obtiennent avec d'excellents rendements soit par déshydratation spontanée du carbinol à sa température d'ébullition sous 760 mm., soit par déshydratation provoquée au moyen de ponce sulfurique.

§ 2. — PRÉPARATION DES ALCOOLS SECONDAIRES



Nous avons pu obtenir le phényl.1.éthyl.2.butanol.1. par action du chlorure de magnésium benzyle sur l'aldéhyde diéthylacétique préparée elle-même par le procédé indiqué par M. Sommelet (1). Cet alcool secondaire se déshydrate facilement par distillation en présence de ponce sulfurique et fournit le diéthylstyrolène dont les constantes physiques, les propriétés et les dérivés sont rigoureusement identiques à ceux du carbure éthylénique obtenu à partir du phényl.1.éthyl.2.butanol.2.



CHAPITRE II

Généralités sur l'oxydation perbenzoïque des dérivés éthyléniques.

L'oxydation des carbures éthyléniques que nous avons préparés a été effectuée par la méthode de Prilesjaieff modifiée par Jeanne Lévy et R. Lagrave (2). Les oxydations ont été conduites soit en solution chloroformique, soit en solution étherée, à la température du laboratoire (18 à 20°). Comme M. Lagrave l'avait déjà observé (3) nous avons pu

(1) M. SOMMELET, *Ann. de Phys. et de Chimie*, 8^e série, t. IX, p. 484 (1906).

(2) Jeanne LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVII, p. 1597 (1925).

(3) R. LAGRAVE, *Ann. Chimie*, 10^e série, t. VIII, p. 376 (1927).

constater que les facteurs principaux qui influent sur la vitesse de l'oxydation d'une même série de carbures éthyléniques sont les suivants :

- 1° La nature des solvants (la fixation d'oxygène se fait plus rapidement dans le chloroforme que dans l'éther).
- 2° La concentration en acide perbenzoïque.
- 3° L'influence de la température.

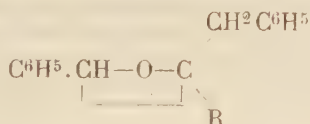
CHAPITRE III

Généralités sur l'isomérisation des oxydes d'éthylène.

Les oxydes d'éthylène que nous avons étudiés peuvent être séparés en deux groupes en ce qui concerne leur stabilité relative :

1° Les oxydes d'éthylène qui ne contiennent dans leur molécule qu'un noyau aromatique sont relativement stables et peuvent être facilement isolés à l'état pur par distillation sous 16 à 25 mm. Leur isomérisation est effectuée par distillation à la pression atmosphérique.

2° Les oxydes d'éthylène de formule générale



sont des corps peu stables qui s'isomérisent facilement même lorsqu'on les distille sous un vide de 15 à 20 mm.

Dans ce travail nous avons isomérisé successivement tous les oxydes étudiés à la plus basse température possible ainsi que par action de l'acide sulfurique concentré à 0°.

§ 1. — ISOMÉRISATION PAR LA CHALEUR.

Pour obtenir une isomérisation totale des oxydes d'éthylène trisubstitués, il suffit de les distiller lentement, soit à la

pression atmosphérique, soit même sous une pression réduite convenablement choisie. L'isomérisation est dans certains cas parfaitement visible car aussitôt qu'elle se produit elle se caractérise par un violent bouillonnement de la masse liquide accompagné d'un dégagement de chaleur souvent très important qui peut atteindre la température d'ébullition des produits d'isomérisation dont une faible partie distille alors spontanément. On termine la distillation ainsi amorcée et l'on obtient un distillat formé des produits d'isomérisation des oxydes. Cependant nous avons rencontré pour effectuer l'isomérisation des premiers termes de la série un grand nombre de difficultés qui sont dues à la nature même des produits d'isomérisation. En effet, dans les divers cas étudiés on constate que, selon la nature des radicaux R ou R' la molécule se transforme soit en produit à fonction cétonique, soit en produit à fonction aldéhydique, soit en un mélange de ces deux isomères. Or les aldéhydes trisubstitués sont souvent des corps fragiles qui se résinifient lorsqu'on prolonge leur ébullition à la pression ordinaire. Il faut donc provoquer l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués tout en évitant la résinification des produits d'isomérisation à fonction aldéhydique, ce qui implique une mise au point des conditions d'isomérisation de chacun des cas considérés. Pour suivre la marche de ces isomérisations nous avons noté après chacun des essais l'indice de réfraction du produit distillé ; comme l'indice de réfraction des produits aldéhydiques et cétoniques est notablement plus élevé que celui des oxydes d'éthylène, nous avons ainsi un test très pratique et très rapide pour suivre la marche des isomérisations.

§ 2. — ISOMÉRISATION PAR LES ACIDES.

a) Le fait d'ajouter un peu de ponce sulfurique aux oxydes à isomériser a suffi, dans la majorité des cas, à résinifier la portion aldéhydique des produits d'isomérisation. Dans le cas particulier du méthyléthylstyrolène l'isomérisation en présence de ponce ne fournit que de très faibles quantités de produits cétoniques.

b) Comme l'acide sulfurique provoque des isomérisations

variables suivant la concentration choisie et suivant l'exemple étudié, nous avons toujours, afin de pouvoir comparer entre eux les résultats obtenus, fait agir l'acide sulfurique à 66° B à 0° sur les oxydes d'éthylène que nous avons préparés. Dans quelques cas l'acide sulfurique n'a pas provoqué l'isomérisation de l'oxyde examiné mais l'a simplement résinifié sans qu'il nous ait été possible d'isoler de cette résine un principe défini. Cependant le plus souvent nous avons obtenu un produit cétonique par rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone disubstitué et migration du radical R ou R' (schéma I, p. 9).

CHAPITRE IV

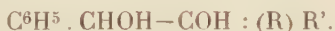
Généralités sur la préparation des aldéhydes trisubstitués.

Les aldéhydes trisubstitués isomères des oxydes d'éthylène que nous avons étudiés ont été préparés par deux méthodes différentes, soit par déshydratation des glycols



soit par oxydation des alcools primaires correspondants.

§ 1. — DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS.



Nous avons préparé le phényl.2.méthyl.2.butanal.1. et le phényl.2.méthyl.2.pentanal.1. en chauffant les glycols secondaires tertiaires correspondants à reflux pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique dilué à une concentration déterminée, puis en entraînant à la vapeur les produits de déshydratation au fur et à mesure de leur formation.

Cette préparation est extrêmement délicate et a demandé de nombreux essais pour déterminer la concentration de l'acide sulfurique que l'on doit utiliser. En effet, dès que l'on dépasse une certaine température on obtient à côté du

produit aldéhydique un produit cétonique dont la proportion croît au fur et à mesure que la concentration en acide augmente.

§ 2. — OXYDATION DES ALCOOLS PRIMAIRES TRISUBSTITUÉS.

Nous avons pu obtenir le diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3. et le diphényl.1.2.propyl.2.propanal.3. par oxydation chromique des alcools primaires correspondants (1).

Cependant, dans tous les autres cas étudiés, il ne nous a pas été possible de préparer les aldéhydes trisubstitués en quantité suffisante pour pouvoir les identifier.

§ 3. — PROPRIÉTÉS DES ALDÉHYDES TRISUBSTITUÉS.

Ces produits sont des corps liquides légèrement jaunâtres qui donnent des semi-carbazones bien cristallisées, ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling et ne colorent pas la fuschine décolorée.

L'oxydation ménagée de quelques-unes de ces aldéhydes nous a permis de les transformer en acide trisubstitué possédant le même nombre d'atomes de carbone que les aldéhydes elles-mêmes.

§ 4. — TRANSPOSITION ALDÉHYDO-CÉTONIQUE.

Ayant préparé trois aldéhydes trisubstitués en quantités suffisantes, nous les avons traités par l'acide sulfurique concentré et nous avons pu faire les constatations suivantes :

Le phényl.2.méthyl.2.butanal.1. traité par l'acide sulfurique concentré, s'isomérise par migration du radical méthyle, en phényl.3.pentanone.2. tandis que sous l'influence de l'acide sulfurique dilué ou de la chaleur il ne se transforme pas en ses isomères cétoniques.

(1) Quelques-uns de ces alcools avaient déjà été préparés par BLONDEAU, *Ann. Phys. Chim.*, 10^e série, t. II, p. 18 (1924).

Le phényl.2.méthyl.2.pentanal.1. ne subit pas de transposition aldéhydo-cétonique sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Après ce traitement, nous avons pu isoler un produit ne renfermant pas de substance à fonction cétonique et dont la constitution n'a pu être établie.

Quant au diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3. qui reste inattaqué sous l'action de la chaleur il se transforme sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en diphényl.1.2.pentanone.3. par migration exclusive du radical benzyle.

Ces quelques exemples montrent que les aldéhydes trisubstitués ne peuvent pas être considérés nécessairement comme les produits intermédiaires de l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants puisque traités dans les mêmes conditions que ces oxydes ils ne fournissent pas les mêmes produits.

D'autre part, en ce qui concerne l'action de l'acide sulfurique concentré sur les aldéhydes trisubstitués, faisons remarquer que, tandis que l'oxyde de diphényl.1.3.éthyl.2.propène.1. fournit sous l'influence de ce réactif un mélange de deux produits cétoniques, l'aldéhyde correspondant se transforme dans les mêmes conditions en un seul produit cétonique.

■
**

Nous allons maintenant décrire successivement les préparations et les propriétés de quelques oxydes d'éthylène trisubstitués et de leurs différents isomères.

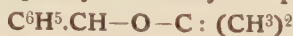
DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES OXYDES DE PHÉNYLDIALCOYLÉTHYLÈNES DE FORMULE GÉNÉRALE $C^6H_5.CH-O-C:(R)^2$ ET DE LEURS ISOMÈRES.

Nous avons étudié deux oxydes d'éthylène appartenant à cette série dans lesquels R est successivement un radical méthyle et un radical éthyle.

CHAPITRE PREMIER

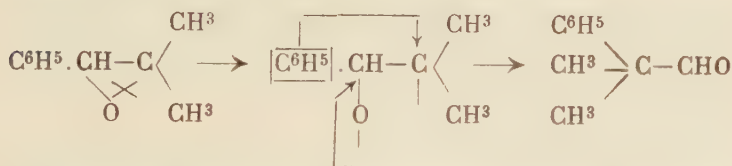
Oxyde de phényl. 1. méthyl. 2. propène. 1.



Syn : Oxyde de diméthylstyrolène.

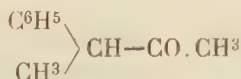
Bien que l'isomérisation de cet oxyde ait déjà été effectuée, nous avons tenu à vérifier les résultats primitivement obtenus (1).

Cet oxyde distillé à la pression atmosphérique s'isomérisait en présence de terre d'infusoire en phényl.2.méthyl.2. propanal.1. par coupure de la liaison oxydique avec le carbone disubstitué et migration du radical phényle suivant le schéma :



(1) TIFFENEAU et Jeanne LEVY, *Bull. Soc. Chim.* 4^e série, t. XXXVIII, p. 774 (1926).

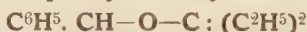
Traité par l'acide sulfurique concentré l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.propène.1. (1) comme le phényl.2.méthyl.2.propanal.1. lui-même (2) se transforme en phényl.2. butanone.3.



Ayant préparé une certaine quantité de phényl.2.méthyl.2.propanal.1. nous l'avons distillé à la pression atmosphérique dans les mêmes conditions que l'oxyde correspondant et nous avons pu constater qu'elle n'avait subi aucune altération.

CHAPITRE II

Oxyde de phényl. 1. éthyl. 2. butène. 1.



Syn : Oxyde de diéthylstyrolène.

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le phényl.1.éthyl.2.butène.1. déjà obtenu par différents auteurs (3).

Nous l'avons préparé par deux méthodes différentes : soit par action de l'aldéhyde diéthylacétique sur le bromure de magnésium phényle et déshydratation de l'alcool obtenu ; soit par action du phénylacétate d'éthyle sur le bromure de magnésium et déshydratation du carbinol correspondant.

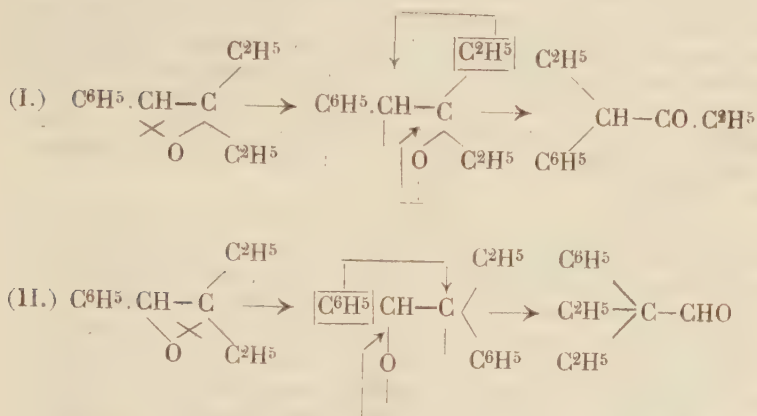
L'oxyde de phényl.1.éthyl.2.butène.1. s'isomérise en un mélange de phényl. 2. éthyl. 2. butanal. 1 : $(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{C}^2\text{H}^5)^2$; $\text{C}-\text{CHO}$ et de phényl.3.hexanone.4. par deux mécanismes différents suivant que la coupure de la liaison oxydique a lieu avec le carbone mono ou disubstitué.

(1) Jeanne LEVY, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXIX, p. 810 (1921).

(2) Tiffeneau et OREKOFF, *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXXII, p. 68 (1926).

(3) KLAGES, *Berichte*, t. XXXVII, p. 1724 (1904).

Dans le premier cas, il y a migration du radical éthyle et formation de phényl.3.hexanone.4. (schéma I), dans le second cas il y a migration du radical phényle et formation de phényl.2.éthyl.2.butanal.1. (schéma II).



Bien qu'il ne soit pas possible d'indiquer d'une façon absolue les proportions relatives de ces deux corps, il nous semble qu'ils se forment en quantités équivalentes dans cette réaction.

Dans un autre ordre d'idée et afin d'éliminer l'hypothèse de la formation primitive et totale des aldéhydes dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène nous avons distillé le phényl.2.éthyl.2.butanal.1. lentement à sa température d'ébullition et nous avons pu remarquer qu'il ne se transforme pas en produit cétonique sous l'influence de la chaleur à sa température d'ébullition.

§ 1. — PRÉPARATION DU PHÉNYL.1.ÉTHYL.2.BUTÈNE.1.

SYN. : DIÉTHYLSTYROLÈNE.

PREMIÈRE MÉTHODE. — Ce carbure est obtenu par déshydratation du phényl.1.éthyl.2.butanol.1. préparé par action du bromure de magnésium phényle sur l'aldéhyde diéthyl-lacétique.

a) *Préparation de l'aldéhyde diéthylacétique* (1). — A une solution étherée de bromure de magnésium éthyle préparée avec 30 gr. de magnésium (2 M. 5) et 136 gr. 2 de bromure d'éthyle (2 M. 5) on ajoute peu à peu en agitant 59 gr. (1 M.) de méthoxyacétate d'éthyle. On termine la réaction par un chauffage de 1 heure environ au bain-marie; puis on décompose par l'eau glacée. On dissout la magnésie formée par de l'acide sulfurique à 10 %, on décante, on épuise les eaux mères à l'éther. Les éthers réunis sont séchés sur du sulfate de soude anhydre et finalement distillés au bain-marie. Le résidu est distillé à la pression atmosphérique. Eb : 162-164°.

On chauffe pendant 5 heures à l'ébullition le diéthylméthoxyméthylcarbinol avec un grand excès d'acide formique. Après refroidissement on ajoute de l'eau, on neutralise par la soude, puis on distille à la vapeur d'eau. Le distillat est repris à l'éther. Après avoir décanté et évaporé avec précaution cet éther, on traite l'aldéhyde brute ainsi obtenue par un excès d'une solution de bisulfite de sodium à 50 %. Il y a rapidement formation d'un dérivé bisulfitique, assez soluble dans l'eau, moins soluble en présence d'un excès d'une solution saturée de bisulfite.

Onessore la combinaison bisulfitique, on lave à l'alcool, à l'éther, puis on sèche le précipité. On obtient l'aldéhyde tout à fait pure en décomposant la combinaison bisulfitique avec 60 cm.³ d'une solution de carbonate de soude à 10 %. L'aldéhyde bout à 116-118° sous 752 mm.

b) *Préparation du phényl.1.éthyl.2.butanol.1* :



A une solution étherée de bromure de magnésium phényle préparée avec 5 gr. 3 de magnésium (1 M. 5) et 23 gr. (1 M. 5) de bromure de phényle, on ajoute peu à peu 15 gr. d'aldéhyde diéthylacétique (1 M.). On termine la réaction par chauffage d'une heure au bain-marie, puis on décompose par la glace et on isole l'alcool correspondant.

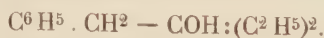
c) *Déshydratation du phényl.1.éthyl.2.butanol.1*. — Cet alcool se déshydrate facilement en présence de ponce sulfu-

(1) SOMMELET, *Ann. Phys. et Chim.* (1906), *loc. cit.*

rique. Quand la totalité de l'alcool est déshydraté on reprend le tout à l'éther et on sèche. Puis le produit est distillé à 212-215° sous 760 mm ; $n_D^{18} = 1,5188$. On obtient ainsi 12 gr. de carbure qui fixe le brome quantitativement.

2^e MÉTHODE. — Déshydratation du phényl.1.éthyl.2.butanol.2. préparé par action du phénylacétate d'éthyle sur le bromure de magnésiuméthyle.

a) Préparation du phényl.1.éthyl.2.butanol.2. (1)



On utilise le phénylacétate d'éthyle avec lequel on condense 3 M. de bromure de magnésium éthyle. 163 gr. de bromure d'éthyle (1 M. 1/2) sont versés peu à peu sur 36 gr. de magnésium (1 M. 1/2) en présence d'éther anhydre. Au bout de quelques heures on ajoute peu à peu 82 gr. de phénylacétate d'éthyle (1/2 M.). Le complexe ainsi obtenu est décomposé sur la glace. On distille dans un ballon de Vigreux sous 15 mm. le carbinol à 135-136°. Rendement 70 gr. C'est un liquide visqueux dont la densité à 0° est 0,9782.

b) Déshydratation du phényl.1.éthyl.2.butanol.2. — KLAGES utilise pour la déshydratation de ce carbinol la pyridine à 120° (2). Nous avons employé de préférence la distillation à la pression ordinaire en présence de ponce sulfurique. On chauffe modérément l'alcool contenu dans un ballon à distiller dont le tube de dégagement est incliné vers le haut. Le thermomètre monte aux environs de 215°, en même temps que se produisent quelques crépitements.

Quand ceux-ci ont cessé, on distille le carbure à 216-218°. C'est un liquide très fluide dont la densité à 18° est de 0,9038 et l'indice $n_D^{18} = 1,5182$.

On vérifie la pureté de ce carbure par un essai d'absorption de brome : dix centigrammes de carbure sont additionnés de la quantité théorique de brome en solution dans le

(1) KONOWALOW, *Zentralblatt*, p. 1496 (1904). *Jour. Phys. Chî. Rus.*, t. XXXVI, p. 228 (1904).

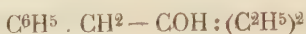
(2) KLAGES, HAHN, *Ber.*, t. XXXVII, p. 1724 (1904).

tétrachlorure de carbone, la décoloration est complète en quelques minutes.

On obtient donc le phényl.1.éthyl.2.butène.1. en déshydratant soit le phényl.1.éthyl.2.butanol.1.



soit le phényl.1.éthyl.2.butanol.2.



Les produits obtenus dans ces deux essais ont le même point d'ébullition, le même indice de réfraction, et conduisent au même oxyde.

On peut en conclure que le phényl.1.éthyl.2.butanol.2. se déshydrate par élimination d'eau entre l'oxhydryle tertiaire et l'hydrogène du CH^2 voisin du radical aromatique :



§ 2. — PRÉPARATION

DE L'OXYDE DE PHÉNYL.1.ÉTHYL.2.BUTÈNE.1.

21 gr. de phényl.1.éthyl.2.butène.1. dissous dans 50 cm³ d'éther, sont mis en contact pendant 48 heures environ avec une solution étherée d'acide perbenzoïque (1) susceptible de fournir 2 gr. 3 d'oxygène actif (léger excès par rapport à la quantité théorique). Après s'être assuré par des dosages successifs que la réaction d'oxydation est terminée, on neutralise au moyen d'une solution de soude à 10 %, puis on décante et on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Une fois les éthers distillés au bain-marie, le résidu huileux est soumis à la rectification sous pression réduite. On recueille ainsi une huile incolore, à odeur aromatique ($\text{Eb}_{13} = 113-114^\circ$; $n_D^{48} = 1.508$; $d_4^{20} = 0,986$). Ce produit n'est pas

(1) Jeanne LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, loc. cit. (1925).

combinable à la semicarbazide. La distillation sous pression réduite ne provoque donc aucune isomérisation.

Analyse :

Subst. = 0,1365; CO_2 = 0,4085; H_2O = 0,112;

Trouvé : C% = 81,62; H% = 9,1;

Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}$: C% = 81,81; H% = 9,09.

§ 3. — ISOMÉRIISATION

DE L'OXYDE DE PHÉNYL.1.ÉTHYL.2.BUTÈNE.1.

Nous avons effectué successivement l'isomérisation de cet oxyde par distillation à la pression atmosphérique et par action de l'acide sulfurique concentré à 0°.

a) *Action de la chaleur : Formation de phényl.2.éthyl.2. butanal.1. et de phényl.3.hexanone.4.* — Après de nombreux essais nous avons pu fixer comme il suit les conditions d'isomérisation de cet oxyde. Dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux on distille deux fois de suite, à la vitesse d'une goutte par seconde, l'oxyde à la pression atmosphérique. On recueille une huile qui distille à 232-235°. Le distillat dissous dans l'alcool à 95° est traité par une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Il fournit difficilement une semicarbazone cristallisée. Celle-ci a été cristallisée trois à quatre fois dans l'alcool, puis dans la benzine et enfin à nouveau dans l'alcool à 95°. Elle fournit de beaux cristaux fusibles à 181° qui ont été identifiés par comparaison directe avec la semicarbazone du phényl.2.éthyl.2.butanal.1. (1).

Les eaux alcooliques laissent déposer après évaporation au bain-marie des cristaux desquels on sépare laborieusement, par de nombreuses cristallisations fractionnées, des cristaux de deux semicarbazones pures, dont les points de fusion respectifs 181° et 144° ont permis leur identification, d'une part avec la semicarbazone du phényl.2.éthyl.2.buta-

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Ch. et Phys.*, (8), t. XVI, p. 251 (1909).

nal.1. et, d'autre part, avec celle de la phényl.3.hexanone.4. (1) (voir ci-dessous la préparation de ces substances).

b) *Action de l'acide sulfurique concentré.* — L'oxyde de phényl.1.éthyl.2.butène.1. ne s'isomérise pas quand on le laisse en contact avec l'acide sulfurique concentré, mais il fournit des produits résineux dont nous n'avons pu déterminer la composition.

L'isomérisation de cet oxyde d'éthylène par la chaleur a fait l'objet de plusieurs essais identiques qui ont tous conduit aux mêmes résultats.

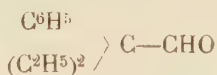
Dosage d'azote dans la semicarbazone fusible à 144° (Dumas).

Subst. = 0,1548 ; V = 24,4 ; P = 756 mm ; T = 19° ;

Trouvé : N % = 18,33 ;

Calculé pour $C^{13} H^{19} N^3 O$: N % = 18,03.

§ 4. — PHÉNYL.2.ÉTHYL.2.BUTANAL.1.



SYN. : ALDÉHYDE PHÉNYLDIÉTHYLACÉTIQUE.

Cet aldéhyde (2) a été préparé par action de l'acide *dilué* sur le phényl.1.éthyl.2.butanediol.1.2. (2). Il distille à 119-121° sous 14 mm. et donne une semicarbazone fusible à 181°. Il subit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré la transposition aldéhydo-cétonique et se transforme en phényl.3.hexanone.4. (3).

Action de la chaleur sur le phényl.2.éthyl.2.butanal.1. — Il nous a paru important de déterminer l'action de la chaleur sur le phényl.2.éthyl.2.butanal.1. Par distillation lente sous

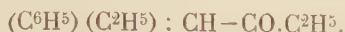
(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bul. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXXIII, p. 735 (1923).

(2) M. TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Phys. et Chim.*, loc. cit. (1909) ; M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc.*, loc. cit. (1923).

(3) M. TIFFENEAU et OREKHOFF, loc. cit. (1926).

760 mm., cet aldéhyde ne subit aucune transformation. Le distillat fournit une semicarbazone fusible à 181°.

§ 5. — PHÉNYL.3.HEXANONE.4.



Cette cétone a été préparée (1) par action de l'acide sulfurique *concentré* sur le phényl.1.éthyl.2.butanediol.1.2.



ou sur le phényl.3.hexanediol.3.4.



elle distille à 114-116° sous 13 mm. et fournit une semicarbazone fusible à 144° et un oxime fusible à 57-58° (2).

§ 6. — DIÉTHYLACÉTOPHÉNONE



Cette cétone a été préparée (3) par action du chlorure de diéthylacétyle sur le benzène en présence de $AlCl_3$ anhydre ; elle distille à 245° et fournit un oxime fusible à 90° et une semicarbazone fusible à 172-173°.

(1) M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *loc. cit.* (1923).

(2) Dans ce travail, nous donnons brièvement, dans chaque série, la description de tous les isomères qui peuvent se former dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène étudiés, soit que nous les ayons préparés nous-même pour en avoir un échantillon, soit que cet échantillon nous ait été fourni par Mlle LÉVY ou M. Paul JULLIEN.

(3) HALLER et BAUER, *C. R. Ac. Sc.*, t. CLX, p. 1472 (1910).

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES OXYDES DE PHÉNYLDIALCOYLÉTHYLÈNES DE FORMULE GÉNÉRALE $C^6H^5 \cdot CH - O - C : (R) R'$ ET DE LEURS ISOMÈRES.

Nous avons étudié l'isomérisation de six oxydes d'éthylène trisubstitués dissymétriques : nous avons d'abord choisi pour R le radical méthyle en lui associant en R' le radical éthyle, puis le radical propyle ; puis nous avons pris pour R le radical benzyle en lui associant en R' successivement les radicaux méthyle, éthyle, propyle et isopropyle.

CHAPITRE PREMIER

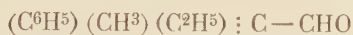
Oxyde de phényl. 1. méthyl. 2. butène. 1.



Syn. Oxyde de méthyléthylstyrolène.

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le phényl.1.méthyl.2.butène.1. lui-même obtenu par action de la benzylméthylcétone sur le bromure de magnésium éthyle (1).

Cet oxyde s'isomérisise sous l'action de la chaleur en un mélange de phényl.2.méthyl.2.butanal.1 :



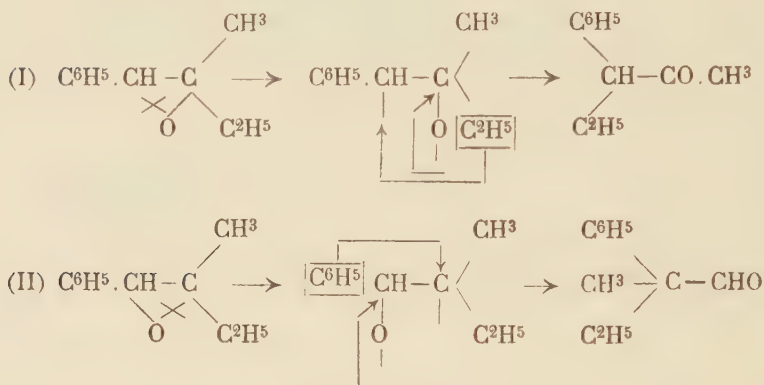
et de phényl.3.pentanone.2.



par deux mécanismes différents.

(1) M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *loc. cit.* (1923).

La coupure a lieu soit avec le carbone monsubstitué, soit avec le carbone disubstitué. Dans le premier cas, il y a migration du radical éthyle et formation de la phényl.3.pentanone.2. (schéma I) ; dans le second cas, il y a migration du radical phényle et formation du phényl.2.méthyl.2.butanal.1. (schéma II)



Il ne nous est pas possible d'indiquer d'une façon absolue les proportions relatives des deux isomères obtenus ; cependant nous avons pu constater que le produit cétonique est le plus abondant.

L'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1. s'isomérisé en présence d'alumine ou d'acide sulfurique concentré exclusivement en phényl.3.pentanone.2. suivant le schéma I.

§ 1. — PHÉNYL.1.MÉTHYL.2.BUTÈNE.1.

SYN. : MÉTHYLÉTHYLSTYROLÈNE.

Le méthyléthylstyrolène a été préparé par déshydratation du benzylméthyléthylcarbinol



a) Préparation du benzylméthyléthylcarbinol. — On ajoute à une solution étherée de bromure de magnésium

éthyle préparée avec 36 gr. de magnésium (2 M.) et 163 gr. de bromure d'éthyle (2 M.) 100 gr. de benzylméthylcétone (1 M.). Après décomposition du complexe sur la glace et évaporation de l'éther on distille sous pression réduite 100 gr. de carbinol à 115° sous 14 mm : $d_{49}^{40} = 0,9746$; $n_D^{48} = 1,5175$

b) *Préparation du phényl.1.méthyl.2.butène.1.* (1). — On déshydrate le carbinol au moyen de la ponce sulfurique ; le carbure distille à 201-202° à la pression ordinaire. Sa densité est $d_0^{40} = 0,924$, son indice de réfraction $n_D^{48} = 1,528$. Ce carbure fixe quantitativement le brome.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE

DE PHÉNYL.1.MÉTHYL.2.BUTÈNE.1.

10 gr. de phényl.1.méthyl.2.butène.1. sont traités par un léger excès d'acide perbenzoïque en solution chloroformique. On isole après 24 heures une huile à odeur aromatique qui distille sous 13 mm. à 96-97° et sous 55 mm. à 137-138° : $d_0^{40} = 0,9821$, $n_D^{48} = 1,5072$.

Cette huile traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, ne donne lieu à aucun dérivé cristallisé.

Analyse :

Produit 0,1256 ; $CO_2 = 0,3742$; $H_2O = 0,1006$.

Trouvé : C % = 81,25. H % = 8,89.

Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C % = 81,48 ; H % = 8,64.

§ 3. — ISOMÉRISATION

DE L'OXYDE DE PHÉNYL.1.MÉTHYL.2.BUTÈNE.1.

L'isomérisation de cet oxyde a été effectuée par divers procédés différents que nous allons décrire ci-dessous.

a) *Action de la chaleur sur l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1.* — Dans un ballon à tubulure latérale, on distille

(1) KONOWALOW, *Journal physico-chimique Russe*, t. XXXVI, p. 229 (1903) ; *Zentralblatt*, t. I, p. 1496 (1904).

deux fois de suite l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1. à la pression atmosphérique. On recueille ainsi une huile bouillant à 220-225° qu'on traite par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude en milieu hydroalcoolique. Après quelques jours il se dépose un produit duquel on isole tout d'abord, après 2 cristallisations dans l'alcool à 95°, des cristaux qui ont été identifiés avec la semicarbazone de la phényl.3.pentanone.2. (1). Dans les eaux mères de cristallisation, on sépare, après 2 cristallisations dans l'alcool à 95°, un produit fusible à 152°. Ce produit a été identifié avec la semicarbazone de l'aldéhyde phényl.1.méthyl.1. butanoïque dont la préparation est indiquée ci-dessous.

Chauffé en tube scellé pendant quelques heures à 250° l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1. ne fournit qu'un seul produit combinable à la semicarbazide, c'est la phényl.3.pentanone.2. (semicarbazone : F=190-191°) qui est d'ailleurs isolé en quantité minime.

b) *Isomérisation de l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1. en présence d'alumine.* — On fait passer des vapeurs d'oxyde sur de l'alumine incorporée à de petites boulettes d'argile contenues dans un tube à combustion et maintenues à 200°. On recueille une huile qui, dissoute dans l'alcool et traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales, fournit avec un mauvais rendement une semicarbazone fusible à 192° identifiée avec la semicarbazone de la phényl.3.pentanone.2.

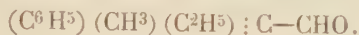
c) *Action de l'acide sulfurique à 66° B sur l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1.* — A 50 cm³ d'acide sulfurique refroidis à 0° on ajoute peu à peu 3 gr. d'oxyde de phényl.1.méthyl.2.butène.1. Le produit se colore en jaune orangé. Après avoir laissé en contact pendant 20 minutes on verse la solution acide sur de la glace. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés au bain-marie. Le résidu distille à 220-225° et fournit une semicarbazone fusible à 192-193° et

(1) M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. Ch., loc. cit.* (1923).

qui a été identifiée avec la semicarbazone de la phényl.3. pentanone.2. Les eaux de cristallisation ne laissent déposer après évaporation aucun autre produit.

§ 4. — PHÉNYL.2.MÉTHYL.2.BUTANAL.1.

SYN. : ALDÉHYDE PHÉNYL.2.MÉTHYL.2.BUTANOÏQUE.



Cet aldéhyde a été préparé par action de l'acide sulfurique dilué sur le phénylméthyléthylglycol (1). Cette préparation est extrêmement délicate. Il a fallu déterminer par des essais successifs la concentration de l'acide utilisé, car, dès que la concentration en acide s'élève on obtient un mélange d'aldéhyde phényl.2.méthyl.2.butanoïque et de phényl.3.pentanone.2. dans lequel la proportion de phényl.3. pentanone.2. croît avec la concentration en acide. Déjà avec de l'acide à 30 % on obtient presque uniquement le produit cétonique.

Préparation du produit aldéhydique (2). — Les meilleures conditions de préparation de l'aldéhyde nous ont paru être les suivantes : à 20 gr. de B glycol fusible à 73° nous avons ajouté de l'acide sulfurique dilué à environ 8 % (1 cm³ de cette solution acide contient 0 gr. 078 d'acide sulfurique). Le ballon contenant le glycol et l'acide a été mis en communication avec la chaudière génératrice de vapeur. Ainsi au fur et à mesure de sa formation le produit aldéhydique est entraîné. En effectuant un entraînement à la vapeur fractionnée, c'est-à-dire en séparant des volumes d'eau entraînés de 150 à 200 cm³ on obtient uniquement par épuisement des premières eaux le produit aldéhydique pur. Au contraire, dans les dernières eaux d'entraînement nous avons pu isoler des traces de phényl.3.pentanone.2. identifiée par sa semicarbazone, bien cristallisée et peu soluble dans l'alcool, fusible à 190°.

Dérivés du phényl.2.méthyl.2.butanal.1. — Le produit aldéhydique obtenu comme il a été indiqué ci-dessus, dis-

(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *loc. cit.* (1927).

(2) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXXII, p. 1112 (1926).

tille à 228-230°, sa densité à 0° est 0,990. Ce produit a été transformé en solution hydroalcoolique en semicarbazone fusible à 158-159°. Afin de régénérer le produit aldéhydique de la semicarbazone nous avons traité celle-ci par de l'acide dilué au même titre que l'acide qui avait servi à la préparation de l'aldéhyde (1 cm³ de la solution acide contient 0 gr. 078 d'acide sulfurique pur) et nous avons entraîné le produit à la vapeur.

Nous avons ainsi régénéré un produit qui distille à 228-230°, $d_0^4 = 0,990$ et qui est identique au produit brut dont nous sommes partis. L'oxime préparé par action du chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude reste huileuse et ne cristallise pas, même si on la maintient quelques heures dans un mélange réfrigérant.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,149. V = 24,4 ; P = 756 mm ; T = 19°.

Trouvé : N % = 19,05.

Calculé pour C¹²H¹⁷N³O : N % = 19,17.

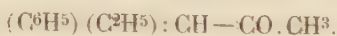
Traitement du phényl.2.méthyl.2.butanal.1. par l'acide sulfurique concentré. — Le phényl.2.méthyl.2.butanal.1. traité par l'acide sulfurique concentré à 0° pendant une dizaine de minutes s'isomérise en phényl.3.butanone.2. (semicarbazone fusible à 192°).

Traitement du phényl.2.méthyl.2.butanal.1. par l'acide sulfurique à 20 %. — Lorsqu'on traite cet aldéhyde par de l'acide sulfurique à 20 %, on obtient dans les eaux d'épuisement un peu d'aldéhyde qui fournit une semicarbazone fusible à 158-159° et quelques grammes de produit qui distillent mal, ne se combinent pas au chlorhydrate de semicarbazide et dont nous n'avons pu déterminer la composition.

Traitement de l'aldéhyde par la chaleur. — Cet aldéhyde chauffé à reflux à sa température d'ébullition ne fournit aucun produit défini. Traité par une solution hydroalcoolique de semicarbazide il n'a pu être isolé aucun dérivé cristallisé. Ainsi le phénylméthylbutanal, qui sous l'influence de l'acide sulfurique concentré se transforme en phényl.3.pent-

lanone.2. par transposition aldéhydocétonique et migration du radical méthyle, ne subit aucune transformation semblable sous l'influence de la chaleur à sa température d'ébullition.

§ 5. — PHÉNYL.3.PENTANONE.2.



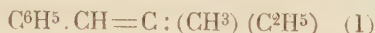
Cette cétone a déjà été préparée par plusieurs méthodes :

a) par éthylation de la phénylacétone (1) ;

b) par action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée du phényl.2.pentène.1.



et du phényl.1.méthyl.2.butène.1.



c) par déshydratation du phényl.1.méthyl.2.butanediol.1.2

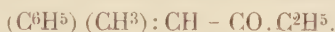


au moyen de l'acide sulfurique concentré.

d) par action de l'iodure de méthyle magnésium sur le nitrile phényl.3.butanoïque (3).

Elle distille à 220-225°, sa semicarbazone fond à 192-193°.

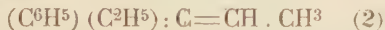
§ 6. — PHÉNYL.2.PENTANONE.3.



Cette cétone a déjà été obtenue par oxydation du phényl.2.pentanol.3.



et par action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du phényl.3.pentène.3.4.



Cette cétone distille à 220-225°, sa semicarbazone fond à 136°.

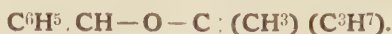
(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. Ch., loc. cit.* (1923).

(2) TIFFENEAU, *Ann. Chim. et Ph.* (8), t. X, p. 364 (1907).

(3) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI (21 Juillet 1927 ; Jeanne LÉVY et JULLIEN, *Bul. Soc. Chim.* (1929).

CHAPITRE II

Oxyde de phényl. 1. méthyl. 2. pentène. 1.

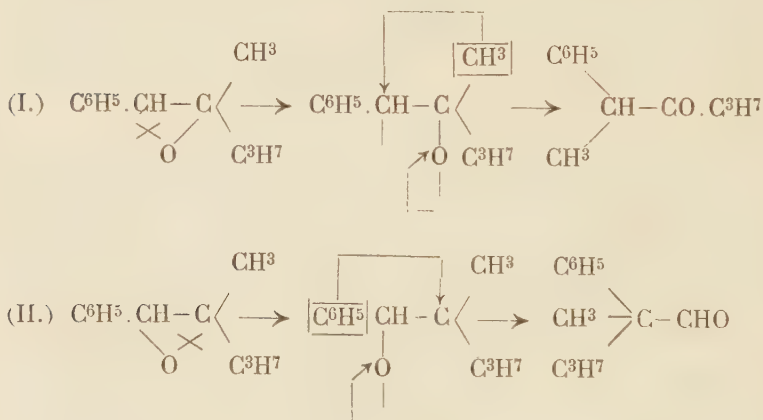


Syn. : Oxyde de méthylpropylstyrolène.

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le phényl.1.méthyl.2.pentène.1. lui-même obtenu par déshydratation du phényl.1.méthyl.2.pentanol.2.

L'oxyde de méthylpropylstyrolène s'isomérise sous l'action de la *chaleur* en un mélange de phényl.2.méthyl.2.pentanal.1. et de phényl.2.hexanone.3. par coupure simultanée des deux liaisons oxydiques avec les carbones mono et disubstitués.

Dans le premier cas, il y a migration du radical méthyle et formation de la phényl.2.hexanone.3. ; dans le second cas la migration du radical phényle conduit aux phényl.2.méthyl.2.pentanal.1.



L'oxyde de méthylpropylstyrolène traité par l'*acide sulfurique concentré* ne fournit que des produits de polymérisation.

§ 1. — PHÉNYL.1.MÉTHYL.2.PENTÈNE.1.

SYN. : MÉTHYLPROPYLSTYROLÈNE.

Ce carbure se prépare par déshydratation du phényl.1. méthyl.2.pentanol.2.

a) *Préparation du phényl.1.méthyl.2.pentanol.2.* — 189 gr. de bromure de propyle (1 M. 1/2) sont ajoutés à 36 gr. (1 M. 1/2) de magnésium en présence d'une grande quantité d'éther anhydre. On termine la réaction en chauffant pendant une heure au bain-marie. On verse alors par petites fractions dans la solution étherée du complexe 134 gr. de phénylacétone (1 M.). Le complexe est décomposé par l'eau glacée. Pour isoler le carbinol qui se déshydrate très facilement, il faut décomposer très lentement et en refroidissant le complexe magnésien. Après les traitements usuels, on obtient une huile qui distille à 130-135° sous 15 mm. et dont la densité à 0° est 1.081.

b) *Déshydratation du phényl.1.méthyl.2.pentanol.2.* — Le carbinol se déshydrate soit par simple distillation à la pression ordinaire en présence de ponce sulfurique, soit par chauffage au bain-marie avec du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique additionné de quelques grammes d'acide sulfurique. Il donne alors naissance au phényl.1.méthyl.2. pentène.1. qui distille à 119-121° sous 30 mm., à 212-215° sous 766 mm ; $d_4^0 = 0,9926$ et $n_D^{17} = 1.521$.

c) *Dérivés du phényl.1.méthyl.2.pentène.1.* — Ce carbure fixe quantitativement le brome et donne un dibromure huileux.

Il fixe l'acide hypoïodeux pour donner l'iodhydrine du glycol correspondant ; c'est une huile épaisse et jaunâtre qui s'altère rapidement à l'air. Cette iodhydrine traitée soit par le nitrate d'argent, soit par la potasse sèche, aqueuse ou alcoolique, régénère le carbure initial et ne donne aucun produit de transposition combinable à la semicarbazide ou à l'hydroxylamine.

§ 2. — PRÉPARATION

DE L'OXYDE DE PHÉNYL.1.MÉTHYL.2.PENTÈNE.1.

On fait agir sur le phényl.1.méthyl.2.pentène.1. un léger excès d'acide perbenzoïque en solution chloroformique par rapport à la quantité théorique. Après le traitement usuel, on isole une huile qui distille sous 27 mm. à 131-132° ; $d_0^{20} = 0,9652$ et $n_D^{18} = 1,507$.

Ce produit mis en contact avec une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide, ne donne lieu à aucun dérivé cristallisé.

Analyse :

Subst. = 0,14775 ; CO_2 = 0,44175 ; H_2O = 0,12375.

Trouvé : C % = 81,54 ; H % = 9,3.

Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C % = 81,81 ; H % = 9,09.

§ 3. — ISOMÉRIISATION

DE L'OXYDE DE PHÉNYL.1.MÉTHYL.2.PENTÈNE.1.

Nous avons pratiqué l'isomérisation de l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.pentène.1. soit par action de la chaleur, soit par contact avec de l'acide sulfurique concentré maintenu à 0°.

a) *Action de la chaleur sur l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.pentène.1.* — Dans un ballon à tubulure latérale, on distille lentement 2 fois de suite quelques grammes d'oxyde à la pression atmosphérique. On recueille une huile bouillant entre 220-240° que l'on traite aussitôt par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Elle fournit lentement un précipité que l'on cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool. Après deux cristallisations successives dans l'alcool, on isole des cristaux fusibles à 134° qui ont été identifiés par comparaison directe avec ceux de la semicarbazone du phényl.2.méthyl.2.pentanal.1. obtenue synthétiquement. (Voir ci-dessous.)

En ajoutant de l'eau aux eaux hydroalcooliques de la préparation de la semicarbazone du produit d'isomérisation de l'oxyde, on obtient une masse pâteuse. Dans les eaux mères de cristallisation de cette masse pâteuse on isole un produit à point de fusion bas dans lequel, après de nombreuses cristallisations, on peut séparer à côté de la semicarbazone du phényl.2.méthyl.2.pentanal.1. des traces d'une semicarbazone fusible à 148-149° très soluble dans l'alcool qui ont été identifiées à la semicarbazone de la phényl.2.hexanone.3. préparée synthétiquement. (Voir ci-dessous.)

b) *Action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxyde de phényl.1.méthyl.2.pentène.1.* — On ajoute peu à peu 3 gr. d'oxyde de phényl.1.méthyl.2.pentène.1. à 50 gr. d'acide sulfurique concentré à 66° B. maintenu à 0°. Après avoir laissé le tout en contact pendant 10 minutes on verse la solution acide dans l'eau. On épuise à l'éther. Les éthers sont séchés puis évaporés. Le résidu composé de résine, mis en contact avec une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide, ne fournit aucun dérivé cristallisé.

§ 4. — PRÉPARATION DU PHÉNYL.2.MÉTHYL.2.PENTANAL.1.

Nous avons traité 20 gr. de phénylméthylpropylglycol (1) par une solution d'acide dilué contenant 0 gr. 078 d'acide sulfurique par cm³ et nous avons entraîné à la vapeur le produit de déshydratation au fur et à mesure de sa formation. Les eaux entraînées sont épuisées à l'éther, les éthers sont distillés et l'on isole le phénylméthylbutanal dont la semicarbazone est fusible à 136-137°.

Régénération de l'aldéhyde. — La semicarbazone fusible à 136-137° traitée à l'ébullition par une solution d'acide sulfurique à 8 % régénère un produit aldéhydique qui distille à 235-240°, fournit une semicarbazone fusible à 136-137° et une oxime liquide.

(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R. Ac. Sc., loc. cit.* (1927).

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,116; P = 759; V = 18,5; T = 20°.

Trouvé : N % = 18,1.

Calculé pour $C^{13} H^{19} N^{30}$: N % = 18,03.

Traitement de cet aldéhyde par l'acide sulfurique concentré. — On ajoute peu à peu le phényl.2.méthyl.2.pentanol.1. à de l'acide sulfurique concentré à 0° et on laisse en contact un quart d'heure. On jette le produit acide dans l'eau. On épuise à l'éther. Les éthers sont évaporés. Il n'est pas possible d'isoler un produit défini des résines résultant de ce traitement.

Traitement du phényl.2.méthyl.2.pentanol.1. par la chaleur. — Traité à reflux à sa température d'ébullition, cet aldéhyde se transforme en produits non combinables à la semicarbazide dont nous n'avons pu établir la constitution.

§ 5. — PHÉNYL.2.MÉTHYL.2.PENTANOL.1.



Les essais d'oxydation du phényl.2.méthyl.2.pentanol.1. n'ont pas fourni l'aldéhyde correspondant. Les difficultés rencontrées dans l'obtention de cet alcool ne nous ont pas permis d'en préparer une quantité suffisante pour mettre au point cette oxydation.

Le phényl.1.méthyl.2.pentanol.1. a été préparé par hydrogénation de l'amide correspondante, elle-même obtenue par hydratation du nitrile phényl.1.méthyl.1.pentanoïque.

a) *Préparation du nitrile phényl.2.méthyl.2. valérique* $C^6H^5 (CH^3) C^3H^7 = C-CN$. — Ce nitrile est préparé par propylation du nitrile phényl.2.propanoïque. Celui-ci est obtenu suivant la méthode de Bodroux et Taboury (1) et de Haller et Bauer (2) par condensation du cyanure de benzyle et de l'iodure de méthyle en présence d'amidure de sodium.

(1) BODROUX et TABOURY, *C. R. Ac. Sc.*, t. CL, p. 531 (1910).

(2) HALLER et BAUER, *C. R. Ac. Sc.*, t. CLV, p. 1581 (1912).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit 100 cm³ d'éther anhydre et 15 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé (1 M. 1/2). On fait tomber par petites portions au moyen d'un entonnoir à brome 50 gr. (1 M.) de nitrile phényl.2.propanoïque. La réaction s'amorce rapidement et donne un vif dégagement d'ammoniaque. Quand tout le cyanure est ajouté, on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie. On laisse refroidir et on fait alors tomber goutte à goutte dans le mélange obtenu 48 gr. (1 M.) de bromure de propyle. La réaction est extrêmement vive ; aussi est-il nécessaire de refroidir le mélange avant d'ajouter le bromure de propyle.

Puis on chauffe une demi-heure au bain-marie. Après refroidissement on reprend par l'eau glacée. On décante la couche étherée, on lave à l'eau et on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est distillé au bain-marie, on rectifie le nitrile trisubstitué en le distillant sous pression réduite. Ce nitrile se forme avec un rendement de 80 % et distille à 155-156° sous 18 mm.

Dosage d'azote (Micro-kjeldahl) :

Subst. pesée = 0 gr. 0435 ; subst. dosée = 0 gr. 00435,
N (mmg) = 3,63.

Trouvé : N % = 8,34.

Calculé pour C¹²H¹⁵ N : N % = 8,09.

b) *Préparation de l'amide phényl.2.méthyl.2.valérique. Hydratation du nitrile phényl.1.méthyl.1.pentanoïque.* — L'hydratation du nitrile a été effectuée au moyen de l'acide sulfurique aqueux à 85 % par la méthode indiquée par Bouvault (1) et utilisée par Blondeau (2), Mme Ramart et Mlle Amagat (3).

20 gr. de nitrile sont chauffés au bain-marie pendant 2 heures avec 120 cm³ d'acide sulfurique à 85 % par fractions. Quand la solution est devenue homogène, elle est versée dans l'eau. Les eaux acides sont épuisées à l'éther, les éthers sont

(1) BOUVALT, *Bull. Soc. Ch.*, t. IX, p. 370 (1893).

(2) BLONDEAU, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 10^e série, t. II, p. 12 (1924).

(3) Mme RAMART et Mlle AMAGAT, *Ann. de Ph. Ch.*, 10^e série, t. VIII, p. 263 (1927).

neutralisés à la soude diluée, séchés et évaporés. Le résidu est alors distillé. C'est un liquide presque incolore, très visqueux, distillant à 196-197° sous 21 mm ; $n_D^{20} = 1,5295$. On recueille ainsi 14 gr. d'amide.

Dosage d'azote (Micro-kjeldahl) :

Subst. pesée = 0 gr. 038 ; subst. dosée = 0 gr. 0038 ;

N (mmgr.) = 2,814.

Trouvé : N % = 7,4.

Calculé pour $C^{12}H^{17}ON$: N % = 7,33.

c) *Hydrogénation de l'amide phényl.2.méthyl.2.pentanoïque.* — En réduisant cette amide par l'alcool et le sodium on obtient le phényl.2.méthyl.2.pentanol.1.

Dans une solution de 8 gr. d'amide dans 465 cm³ d'alcool on ajoute en une seule fois (1) 31 gr. 5 de sodium. La réaction finie, on chauffe au bain d'huile jusqu'à attaque complète du sodium. On ajoute alors 200 cm³ d'eau, on distille l'alcool au bain-marie, puis on épuise à l'éther. Les éthers sont lavés à l'acide sulfurique à 20 %, pour éliminer les amines formées, puis à l'eau. Les éthers sont décantés, séchés sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on distille le résidu dans le vide. Sous 25 mm. on recueille deux portions ; la première entre 150-170°, la deuxième entre 170-205°.

La première partie distillée à nouveau donne 5 gr. d'un produit qui distille à 159-160° sous 22 m ; $n_D^{20} = 1,5128$.

d) *Analyse :*

Subst. = 0.1040 ; $CO^2 = 0.3073$; $H^2O = 0.0967$.

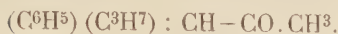
Trouvé : C % = 80.64 ; H % = 10.3.

Calculé pour $C^{12}H^{18}O$: C % = 80.88 ; H % = 10.11.

La seconde fraction, qui contient de l'azote, est constituée en majeure partie par de l'amide non transformée.

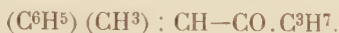
(1) BLONDEAU, *An. Ch. et Ph.*, loc. cit. (1927).

§ 6. — PHÉNYL.3.HEXANONE.2.



Cette cétone a déjà été préparée par propylation de la phénylacétone (1), par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le nitrile phénylbutanoïque (2) et par déshydratation sulfurique du phénylméthylpropyglycol (1). Elle distille à 235-236°, $d_0^{20} = 1,970$. Elle fournit une semicarbazone fusible à 129-130° et un oxime fusible à 42-43°.

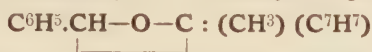
§ 7. — PHÉNYL.2.HEXANONE.3.



Cette cétone a déjà été préparée soit par oxydation du phényl.2.hexanol.3. (2) $(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{CH}^3) : \text{CH}-\text{CHOH}.\text{C}^3\text{H}^7$; soit par action du bromure de magnésium propyle sur le nitrile phénylpropanoïque (2), soit par déshydratation par l'acide sulfurique concentré du phénylméthylpropyglycol (2). Elle distille à 240-242° et fournit une semicarbazone fusible à 148-149°.

CHAPITRE III

Oxyde de diphényl. 1. 3. méthyl. 2. propène. 1.



Syn. : Oxyde de benzylméthylstyrolène.

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le diphényl.1.3.méthyl.2.propène.1. préparé lui-même par déshydratation du carbinol correspondant.

Cet oxyde s'isomérise sous l'action de la chaleur et sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en diphényl.1.2. butanone.3. par coupure de la liaison de l'oxygène pontal

(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R. Ac. Sc., loc. cit.* (1928).

(2) Jeanne LÉVY et JULLIEN, *loc. cit.*

— On chauffe au bain-marie 40 gr. de carbinol et 40 gr. de chlorure d'acétyle pendant 2 heures environ jusqu'à ce qu'on n'observe plus de dégagement d'acide chlorhydrique. On neutralise le mélange par la soude, on épuise à l'éther et on distille sous pression réduite le résidu ; après évaporation de l'éther au bain-marie, le carbure passe à 175-177° sous 20 mm. On obtient ainsi 20 gr. de carbure pur. C'est un liquide à peine coloré, assez mobile, ce qui contribue à le différencier de l'alcool qui lui a donné naissance.

$$d_0^{20} = 1,039 ; \quad n_D^{18} = 1,587.$$

c) *Dérivés du diphenyl.1.3.méthyl.3.propène.1.* — On vérifie la pureté de ce carbure par un essai de fixation de brome : 10 centigrammes de carbure sont additionnés de la quantité théorique de brome en solution dans le tétrachlorure de carbone : la décoloration est complète au bout de quelques minutes. Le dibromure ainsi formé est huileux.

Par action du nitrate de soude en liqueur hydroacétique on obtient un nitrosite cristallisé, facilement altérable qui est fusible à 122-123°.

§ 2. — PRÉPARATION

DE L'OXYDE DE BENZYL MÉTHYLSTYROLÈNE.

On dissout dans 50 cm³ de chloroforme 13 gr. de carbure auquel on ajoute peu à peu une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 1 gr. 13 d'oxygène actif. Au bout de 24 heures on s'assure que la fixation d'oxygène est terminée. On isole l'oxyde par les procédés habituels et on obtient par distillation sous pression réduite une huile qui passe à 165-166° sous 8-9 mm : $d_0^{20} = 1,0631$, $n_D^{18} = 1,5655$. Cet oxyde a d'ailleurs tendance à s'isomériser même par distillation sous pression réduite ; en le distillant sous 15 mm. nous avons en effet obtenu dans une autre préparation une huile passant à 181-182° ($n_D^{18} = 1,5739$) qui se combine partiellement au chlorhydrate de semicarbazide.

Analyse :

Subst. = 0,1205 ; CO₂ = 0,3812 ; H₂O = 0,0792.

Trouvé : C % = 85,54 ; H % = 7,30.

Calculé pour C¹⁶H¹⁶O : C % = 85,71 ; H % = 7,14.

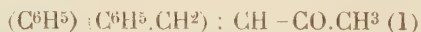
§ 3. — ISOMÉRISATION
DE L'OXYDE DE BENZYL MÉTHYLSTYROLÈNE.

Nous avons isomérisé cet oxyde soit par la chaleur, soit par l'acide sulfurique concentré à 0°.

a) *Action de la chaleur.* — 4 gr. d'oxyde sont chauffés à reflux pendant quelques minutes dans un petit ballon à distiller dont la tubulure est inclinée vers le haut du réfrigérant. La température s'élève aux environs de 300°. On incline alors la tubulure vers le bas et on distille ainsi 3 gr. d'une huile passant vers 305-306° sous 760 mm.

Cette huile est dissoute dans l'alcool et ajoutée à une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Par des additions progressives d'eau distillée, après 24 heures de contact, on détermine la précipitation d'une semicarbazone qui, cristallisée dans l'alcool à 95°, se présente sous forme de fines aiguilles fusibles primitivement à 142° (point de fusion instantanée au bain de mercure), puis à 162°.

Cette semicarbazone a été identifiée avec celle de la diphényl.1.2.butanone.3



préparée synthétiquement, qui fond en se décomposant à 143-144° et se transforme en un produit cristallisé fusible à 162°.

L'identification a été complétée par la comparaison de l'oxime du produit d'isomérisation avec celle du produit préparé synthétiquement. Le produit régénéré de la semicarbazone se combine au chlorhydrate d'hydroxylamine et donne une oxime qui fond à 134° et a été identifiée avec l'oxime de la diphényl.1.2.butanone.3.

b) *Action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxyde.* — 3 gr. d'oxyde ajoutés par petites fractions à 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidi dans la glace, se dissolvent en

(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bul. Soc. Chim.*, loc. cit. (1923).

donnant à la solution acide une coloration rouge. On laisse reposer pendant 15 minutes, puis on verse la solution dans l'eau glacée. On épuise à l'éther, on sèche la solution étherée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant, on rectifie le résidu sous pression réduite. On obtient 2 gr. 3 d'une huile distillant à 182-183° sous 18 mm. $n_D^{18} = 1,5715$.

Cette huile a été identifiée par son oxime (F = 134°) à la diphenyl.1.2.butanone.2.

§ 4. — ESSAI DE PRÉPARATION

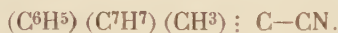
DU DIPHÉNYL.1.2.MÉTHYL.2.PROPANAL.3.



Nous avons essayé de préparer cet aldéhyde par oxydation de l'alcool primaire correspondant mais cet essai a été infructueux et nous n'avons pas obtenu des quantités suffisantes d'alcool pour pouvoir mettre au point son oxydation ménagée.

Nous décrirons ci-dessous la préparation du diphenyl.1.2.méthyl.2.propanol.3. Cet alcool a été préparé par hydrogénation de l'amide correspondante, elle-même obtenue par hydratation du nitrile diphenyl.1.2.méthyl.2.propanoïque.

a) *Préparation du nitrile diphenyl.1.2.méthyl.2.propanoïque.3 :*



Ce nitrile a été préparé par benzylation au moyen d'amidure de sodium du nitrile phényl.2.propanoïque.1. suivant la technique indiquée ci-dessus. Après isolement on obtient avec un rendement de 50 % le nitrile trisubstitué, qui bout à 194-195° sous 17 mm.

Dosage d'azote (Micro-kjeldahl) :

Subst. pesée = 0,031. Subst. dosée = 0 gr. 0031; N (mmgr.) = 1,86.

Trouvé : N % = 6.

Calculé pour $C^{16}H^{15}N$: N % = 6,33.

b) *Préparation de l'amide diphényl.1.2.méthyl.2.propionique.* — Hydratation du nitrile diphényl.1.2.méthyl.2. propionique.

L'hydratation du nitrile a été effectuée au moyen de l'acide sulfurique aqueux à 85 %, 50 gr. de nitrile sont chauffés pendant 1 heure 1/2 au bain-marie avec 200 cc. d'une solution acide préparée avec 3 volumes d'acide sulfurique pur à 66° B et 2 volumes 1/2 d'eau. Le produit de la réaction est versé dans l'eau. On laisse refroidir et on filtre pour séparer la partie solide. Dans les eaux on peut récupérer le cyanure n'ayant pas réagi. Le précipité est broyé au mortier avec de l'eau alcaline et filtré de nouveau. La partie solide, insoluble dans la soude, constitue l'amide cherchée. Les liqueurs alcalines traitées par l'acide chlorhydrique ne donnent que des traces d'acide. La partie insoluble dans la soude, constituée par l'amide, est lavée à l'eau, séchée. On obtient après cristallisation dans l'alcool à 95°, 23 gr. d'un produit fusible à 108°.

Dosage d'azote (Micro-kjeldahl) :

Subst. pesée = 0,035. Subst. dosée = 0 gr. 0035; N (mmgr.) = 2,1297.
 Trouvé : N % = 6,08.
 Calculé pour $C^{16}H^{17}ON$: N % = 5,86.

c) *Hydrogénation de la diphényl.1.2.méthyl.2.propionamide. Formation du diphényl.1.2.méthyl.2.propanol.3.* — 8 gr. d'amide sont dissous dans 210 cm³ d'alcool absolu. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à reflux et placé dans un bain d'huile. On ajoute en une seule fois 21 gr. 5 de sodium. La réaction est très vive; on termine la réaction en chauffant à reflux au bain d'huile. On ajoute 50 cm³ d'eau, on distille lentement l'alcool. Après isolement du produit par épuisement à l'éther, on recueille un produit distillant sous 14 mm. à 191-192°.

Par oxydation chromique ménagée on régénère l'alcool sans avoir pu isoler un produit d'oxydation neutre ou acide.

§ 5. — DIPHÉNYL.1.2.BUTANONE.3.

(C^6H^5) (C^7H^7) : $CH-CO.CH^3$.

Cette cétone a déjà été obtenue soit par condensation de la phénylacétone avec l'aldéhyde benzoïque et réduction du

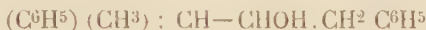
produit obtenu (1), soit par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le nitrile diphényl.1.2.propanoïque (2).

Elle distille à 188-189° sous 20 mm. et fournit une semicarbazone qui fond à 143-144° en se décomposant et se transforme en un produit fusible à 162°. L'oxime correspondant est fusible à 134°.

§ 6. — DIPHÉNYL.1.3.BUTANONE.2.



Cette cétone a déjà été obtenue soit par méthylation de la dibenzylcétone (3), soit par oxydation (4) du diphényl.1.3.butanol.2



soit par action du chlorure de magnésium benzyle sur le nitrile phényl.2.propanoïque (2). Elle distille à 205-206° sous 40 mm. et fournit une semicarbazone fusible à 143-145° et un oxime fusible à 82-83°.

Nous tenons à signaler que la diphényl.1.3.butanone.2. préparée plusieurs fois par deux méthodes très différentes nous a toujours fourni le même oxime fusible à 82-83°, alors que Opolski décrit l'oxime de la diphényl.1.3.butanone.2. fusible à 134°.

Analyse de l'oxime de la diphényl. 1. 3. butanone. 2. (Microkjeldahl).

Subst. pesée = 0 gr. 0258; Subst. dosée = 0 gr. 00258;

N (mmg.) = 1,66.

Trouvé N % = 6,4.

Calculé pour $C^{16} H^{17} ON$ N % = 5,8.

(1) GOLDSCHMIEDT et KREZMAR, *Monatshefte für Chim.*, t. XXII. p. 662 (1882).

(2) Jeanne LÉVY et JULLIEN, *loc. cit.*

(3) OPOLSKI, *Bull. de l'Ac. de Cracovie*, p. 2 (1900); *Chem. Zentralb.*, t. II.

(4) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bul. Soc. Chim.*, *loc. cit.* (1923).

CHAPITRE IV

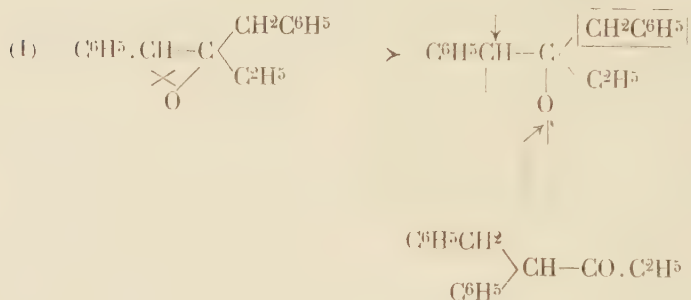
Oxyde de diphényl, 1. 3. éthyl. 2. propène. 1.



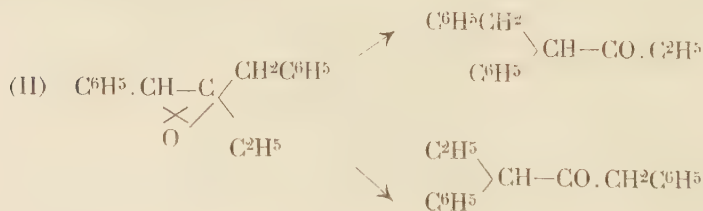
Syn. Oxyde de benzyléthylstyrolène.

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le diphényl.1.3.éthyl.2.propène.1. lui-même obtenu par déshydratation du diphényl.1.3.éthyl.2.propanol.2.

Cet oxyde s'isomérisé sous l'action de la chaleur par coupure de la liaison oxydique avec le carbone monosubstitué, migration du radical benzyle et formation de diphényl.1.2.pentanone.3. suivant le schéma :



Traité par l'acide sulfurique concentré cet oxyde s'isomérisé par coupure de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone monosubstitué et migration simultanée des radicaux benzyle et éthyle.



Le produit obtenu par migration du radical benzyle est beaucoup plus abondant que celui qui provient de la migration du radical éthyle.

Quant au diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3. préparé synthétiquement il ne se transforme pas sous l'action de la chaleur et ne peut donc pas être considéré comme produit intermédiaire dans l'isomérisation de l'oxyde en cétone.

D'autre part, traité dans les mêmes conditions que l'oxyde par l'acide sulfurique concentré, le diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3. s'isomérisé par transposition aldéhydo-cétonique en diphényl.1.3.pentanone.2. par migration du radical benzyle (1).

§ 1. — DIPHÉNYL.1.3.ÉTHYL.2.PROPÈNE.1.

SYN. : BENZYLÉTHYLSTYROLÈNE

OU PHÉNYL.1.BENZYL.2.BUTÈNE.1.

Ce carbure a été préparé par déshydratation du diphényl.1.3.éthyl.2.propanol.2.

a) *Préparation du diphényl.1.3.éthyl.2.propanol.2.* — La technique est la même que celle qui a été utilisée pour la préparation de l'homologue inférieur : on prépare une solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium au moyen de 190 gr. (1 M. 1/2) de chlorure de benzyle et de 36 gr. (1 M. 1/2) de magnésium. Quand la réaction est terminée on verse goutte à goutte 51 gr. (1/2 M.) de propionate d'éthyle (99-100°). Après décomposition du complexe par la glace, on acidifie par l'acide sulfurique à 20 %, on décante la couche éthérée, on sèche les éthers, on évapore. On sépare le dibenzyle formé par entraînement à la vapeur d'eau. Le carbinol isolé par épuisement à l'éther, distille à 208-215° sous 12 mm. (Rendement 60 gr.) $d_4^{20} = 1,064$; $n_D^{18} = 1,567$.

b) *Déshydratation du diphényl.1.3.éthyl.2.propanol.2.*
-- La déshydratation du carbinol préparé ci-dessus est effec-

(1) Nous tenons à signaler que la transposition aldéhydo-cétonique que subit le diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3. l'isomérisé en un produit unique tandis que, traité dans les mêmes conditions, le phényl.1.éthyl.2.benzyl.2.glycol (TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *loc. cit.* C. R. 1928) se déshydrate en deux cétones obtenues par migration simultanée des deux radicaux benzyle et éthyle. L'aldéhyde ne peut donc pas être considéré d'une façon absolue comme le produit intermédiaire de la déshydratation sulfurique des glycols.

tuée soit en présence de ponce sulfurique, soit par action du chlorure d'acétyle à chaud. Le carbure éthylénique distille sous 14 mm. à 183-185°; $d_0^4 = 1,012$; $n_D^{18} = 1,5785$.

c) *Dérivés du diphényl.1.3.éthyl.2.propène.1.* — Ce carbure fixe le brome et l'acide hypoïdeux. Avec ce dernier il donne une iodhydrine facilement décomposable à l'air. Cette iodhydrine traitée par le nitrate d'argent ou la potasse sèche régénère le carbure initial, sans donner aucun produit combinable à la semicarbazide ou à l'hydroxylamine.

§ 2. — PRÉPARATION

DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.3.ÉTHYL.2.PROPÈNE.1.

13 gr. de carbure dissous dans 50 cc. de chloroforme sont ajoutés à une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 0 gr. 90 d'oxygène actif. Au bout de 24 heures l'absorption est totale; on procède alors à l'isolement de l'oxyde par le traitement habituel. L'oxyde distille à 163-164° sous 6 mm. Il est indispensable d'effectuer cette distillation à une température inférieure à 180° pour éviter tout commencement d'isomérisation.

Cet oxyde est un liquide assez fluide, $d_0^4 = 1,055$; $n_D^{18} = 1,5625$.

Analyse :

Subst. = 0 gr. 10325; $CO_2 = 0,3235$; $H_2O = 0,07275$.

Trouvé : C % = 85,45; H % = 7,82.

Calculé pour $C^{17}H^{18}O$: C % = 85,71; H % = 7,56.

§ 3. — ISOMÉRIISATION

DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.3.ÉTHYL.2.PROPÈNE.1.

Nous avons effectué l'isomérisation de cet oxyde d'éthylène soit par action de la chaleur, soit par contact avec de l'acide sulfurique à 66° B maintenu à 0°.

a) *Action de la chaleur sur l'oxyde.* — 4 gr. d'oxyde sont chauffés dix minutes dans un petit ballon à distiller

dans les conditions décrites pour l'oxyde précédent. La température atteint rapidement 300° ; on distille alors le produit qui s'est isomérisé et l'on recueille 3 gr. d'une huile qui distille à 310-315°. Cette huile est traitée aussitôt par une solution hydroalcoolique concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. On précipite par l'eau une semicarbazone qui, cristallisée à nouveau dans l'alcool, se présente sous forme de petites aiguilles fusibles au bain de mercure à 205-206°.

Cette semicarbazone a été identifiée avec celle de la diphényl.1.2.pentanone.3.



préparée synthétiquement. (Voir ci-dessous.)

b) *Action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxyde de diphényl.1.3.éthyl.2.propène.1.* — On introduit peu à peu 8 gr. d'oxyde brut dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidi dans la glace. On laisse reposer 15 à 20 minutes, on verse la solution dans l'eau glacée. On épuise à l'éther, on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant on rectifie le résidu sous pression réduite. On obtient 2 gr. d'huile qui distille à 187-190° sous 17 mm. ;

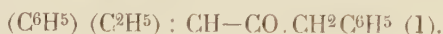
$$n_D^{18} = 1,5655.$$

Cette huile traitée par le chlorhydrate de semicarbazide fournit, au bout de quelques heures, une semicarbazone (1 gr.) qui, essorée et purifiée dans l'alcool dans laquelle elle est très peu soluble, fond à 205-206° et qui est identique à la semicarbazone de la diphényl.1.2.pentanone.3.



Si l'on ajoute à la liqueur mère quelques gouttes d'eau et qu'on l'abandonne, il se forme, au bout de 48 heures, un nouveau précipité constitué par un mélange de deux produits. On peut en effet, par cristallisation dans l'alcool, isoler à nouveau une petite quantité de semicarbazone fusible à 205-206°. Les alcools sont alors évaporés. La semicarbazone résiduelle est hydrolysée par l'acide sulfurique à 20 %. Le produit d'hydrolyse est isolé et traité par une solution hydro-

alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude. Il laisse déposer un oxime fusible à 104°. Cet oxime a été identifié par comparaison directe avec l'oxime de la diphényl.1.3.pentanone.2.



§ 4. — DIPHÉNYL.1.2.ÉTHYL.2.PROPANAL.3.



Cet aldéhyde a été préparé par oxydation de l'alcool primaire correspondant (2), le diphényl.1.2.éthyl.2.propanol.3. lui-même, obtenu par hydrogénation au moyen de l'alcool absolu et du sodium de la phénylbenzyléthylamide. Nous avons préparé à nouveau cet alcool qui est un produit très visqueux qui distille à 210° sous 23 mm.

Oxydation du diphényl.1.2.éthyl.2.propanol.3. — Nous avons opéré suivant la méthode de M. Blondeau, et nous avons oxydé l'alcool ci-dessus indiqué par l'acide chromique en solution acétique au 1/10. Nous avons ainsi obtenu un produit qui distille sous 20 mm. à 180°. Ce produit fournit une semicarbazone fusible à 175° de laquelle on peut régénérer un produit pur qui distille à 220-225° sous 35 mm. et 330-340° sous 760 mm.

Ce produit fournit par oxydation chromique le même acide diphényl.1.2.éthyl.2.propanoïque $F = 140^\circ$ que M. Blondeau avait obtenu directement par oxydation plus complète de l'alcool primaire trisubstitué. Il n'est donc pas douteux que nous ayons obtenu l'aldéhyde diphényl.1.2.éthyl.2.propanoïque. Nous avons traité successivement cet aldéhyde par l'acide sulfurique concentré et par la chaleur, et nous allons, dans les lignes qui vont suivre, donner les détails de ces expériences.

a) *Action de l'acide sulfurique concentré sur le diphé-*

(1) OPOLSKY, *loc. cit.* (1900) ; FRANCIS, *Journ. of the Chemical Society of London*, t. LXXV, p. 868 ; Jeanne LÉVY et JULLIEN, *loc. cit.*

(2) Cet aldéhyde avait déjà été préparé de la même façon par M. BLONDEAU, *Ann. Phys. et Chim.*, 10^e série, p. 26 (1924), mais sa constitution n'avait pas été établie.

nyl.1.2.éthyle.2.propanal.3. — On ajoute à 25 cm³ d'acide sulfurique maintenu à 0° 3 gr. d'aldéhyde diphényl.1.2.éthyl.2.propanoïque. Après quelques minutes, on verse la solution acide dans l'eau. Les eaux acides sont épuisées à l'éther et les éthers séchés et distillés. Au distillat dissous dans l'alcool on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures, on isole une semicarbazone abondante qui cristallise dans l'eau, est fusible à 144-145° et a été identifiée avec celle de la diphényl.1.3.pentanone.2.



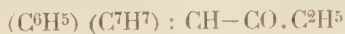
b) *Action de la chaleur sur le diphényl.1.2.éthyl.2.propanal.3.* — Cet aldéhyde très stable, chauffé à reflux à sa température d'ébullition, ne se transforme pas et fournit une semicarbazone fusible à 175°, identique au produit initial.

§ 5. — DIPHÉNYL.1.3.PENTANONE.2.



Cette cétone a déjà été préparée par éthylation de la dibenzylcétone (1), par action du chlorure de magnésium benzyle sur le nitrile phénylbutanoïque (2), et par oxydation du diphényl.1.3.pentanol.2. Elle distille à 195-198° sous 25 mm. et donne une semicarbazone fusible à 144-145° et un oxime fusible à 99-100°.

§ 6. — DIPHÉNYL.1.2.PENTANONE.3.



Cette cétone a déjà été préparée par benzylation de la phényl.1.butanone.2. (3). Elle distille à 190-192° sous 15 mm. et donne une semicarbazone fusible à 212-213° et un oxime fusible à 106-107°.

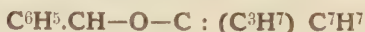
(1) OPOLSKY, *loc. cit.* ; FRANCIS, *Soc., loc. cit.*

(2) Jeanne LÉVY et JULLIEN, *loc. cit.*

(3) Jeanne LÉVY et JULLIEN, *loc. cit.*

CHAPITRE V

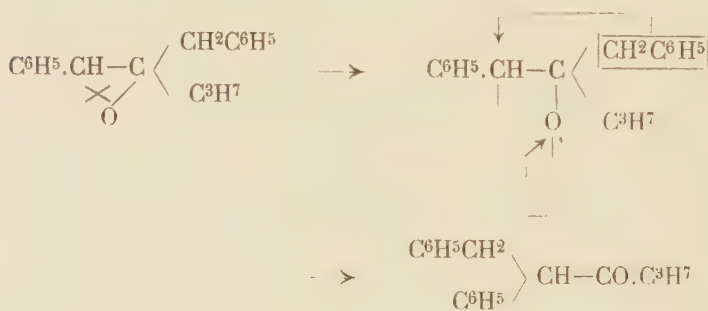
Oxyde de diphényl. 1. 3. propyl. 2. propène. 1.



Syn. : Oxyde de benzylpropylstyrolène.

Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le diphényl.1.3.propyl.2.propène.1. lui-même préparé par action du chlorure de magnésium benzyle sur le butyrate d'éthyle.

Cet oxyde s'isomérise sous l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique concentré par coupure de la liaison oxydique avec le carbone monosubstitué et migration du radical benzyle avec formation de diphényl.1.2.hexanone.3. suivant le schéma :



§ 1. — DIPHÉNYL.1.3.PROPYL.2.PROPÈNE.1.

SYN. : BENZYLPROPYLSTYROLÈNE

OU PHÉNYL.1.BENZYL.2.PENTÈNE.1.

Le benzylpropènestyrolène se prépare par déshydratation du diphényl.1.3.propyl.2.propanol.2.

a) *Préparation du diphényl.1.3.propyl.2.propanol.2.* — La préparation est identique à celle des deux précédents homologues. On prépare une solution étherée de chlorure de magnésium benzyle au moyen de 190 gr. (3 M.) de chlo-

rure de benzyle et 36 gr. (3 M.) de magnésium, on laisse reposer 24 heures et on ajoute goutte à goutte 58 gr. (1 M.) de butyrate d'éthyle rectifié (119-120°). La réaction est assez vive; quand elle est terminée, on décompose le complexe formé par la glace et l'acide sulfurique à 20 %. On évapore l'éther, on entraîne le dibenzyle à la vapeur d'eau, puis on distille 70 gr. de carbinol à 203-204° sous 16 mm. :

$$d_{20}^{4} = 1,0234 ; n_D^{18} = 1,559.$$

b) *Préparation du diphényl.1.3.propyl.2.propène.1.* — La déshydratation du carbinol s'effectue très facilement par distillation à la pression ordinaire en présence de ponce sulfurique; le thermomètre monte progressivement jusqu'à 315°. Le carbure distille à 315-317°, $d_{20}^{4} = 0,9775$, $n_D^{18} = 1,57$.

§ 2. — PRÉPARATION

DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.3.PROPYL.2.PROPÈNE.1.

L'oxydation perbenzoïque est effectuée suivant la technique habituelle. On dissout 14 gr. de carbure dans 60 gr. de chloroforme et on l'ajoute à une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 1 gr. 30 d'oxygène actif. La fixation d'oxygène est très rapide; on extrait l'acide benzoïque par lavage à l'eau alcaline, on évapore le chloroforme. L'oxyde distille à 195-197° sous 12 mm : $d_0^{4} = 1,04$, $n_D^{18} = 1,557$.

Analyses :

- a) Subst. = 0.1380; CO² = 0.433; H²O = 0.1010.
 Trouvé : C % = 85.59; H % = 8.01.
 Calculé pour C¹⁸H²⁰O : C % = 85.71; H % = 7.92.
- b) Subst. = 0.1445; CO² = 0.4525; H²O = 0.1045.
 Trouvé : C % = 85.53; H % = 8.06.

§ 3. — ISOMÉRISATION

DE L'OXYDE DE BENZYLPROPYLSTYROLÈNE.

Cette isomérisation a été effectuée soit par la chaleur, soit par l'acide sulfurique concentré.

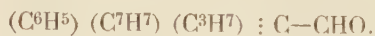
- a) *Action de la chaleur sur l'oxyde.* — 8 gr. d'oxyde

sont chauffés pendant quelques minutes dans les conditions habituelles. Le thermomètre s'élève rapidement vers 315°. On recueille alors, vers 315-320°, 6 gr. d'une huile qui est traitée aussitôt par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Au bout de 48 heures, on obtient la précipitation d'une semicarbazone qui, cristallisée dans l'alcool, fond au bain de mercure à 190°. Cette semicarbazone est bien identique à celle de la diphényl.1.2.hexanone.3. En effet, le mélange de la semicarbazone du produit d'isomérisation avec la semicarbazone de la cétone préparée synthétiquement fond à 190°.

b) *Action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxyde de benzylpropylstyrolène.* — 5 gr. d'oxyde de benzylpropylstyrolène sont versés goutte à goutte dans 50 cc. d'acide sulfurique refroidi dans la glace. Le mélange brunit fortement ; on le verse aussitôt dans 500 cc. d'eau. On épuise à l'éther et on distille sous 15 mm. On obtient ainsi 4 gr. d'une huile qui passe vers 200° et qui est traitée immédiatement par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. La semicarbazone formée précipite assez rapidement et, après cristallisation dans l'alcool, fond à 190°. Elle est identifiée à la semicarbazone de la diphényl.1.2.hexanone.3.

§ 4. — PRÉPARATION

DU DIPHÉNYL.1.2.PROPYL.2.PROPANAL.3.



Cet aldéhyde est obtenu par oxydation de l'alcool primaire correspondant, lui-même obtenu par hydrogénation de la diphényl.1.2.propyl.2.propionamide.

a) *Préparation du nitrile diphényl.1.2.propyl.2.propionique.* — A 40 gr. d'amidure de sodium en suspension dans 300 cc. d'éther anhydre on ajoute goutte à goutte 147 gr. de nitrile phényl.2.pentanoïque. On termine la réaction par chauffage d'un quart d'heure au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte 110 gr. de chlorure de

benzyle et on termine à nouveau la réaction en chauffant une demi-heure au bain-marie.

Après refroidissement on verse le produit sur la glace, on épuise à l'éther, on sèche les éthers et on distille au bain-marie. Le résidu distille sous 24 mm. à 205-210°. Ce produit cristallise par refroidissement. Par cristallisation dans l'alcool on obtient un produit fusible à 63°.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,5652; V = 27,5; P = 770^{mm}; T = 17°.

Trouvé : N % = 5,71.

Calculé pour C¹⁸H¹⁹N : N % = 5,62.

b) *Hydratation du nitrile de diphényl.1.2.propyl.2.propanoïque. Formation de l'amide correspondante.* — L'hydratation a été faite au moyen de la potasse et de l'alcool amylique. On a chauffé à reflux, pendant 10 heures, 35 gr. de nitrile avec 25 gr. de potasse dans 60 gr. d'alcool amylique. Par refroidissement tout se prend en masse. Le tout est repris à l'eau et l'éther. L'éther est décanté, séché et évaporé. L'alcool amylique est chassé dans le vide au bain-marie. Le résidu est dissous dans l'éther de pétrole dans lequel il cristallise. Cristallisé à nouveau dans l'alcool dilué, on obtient 28 gr. d'amide fusible à 110°.

Dosage d'azote (Micro-kjeldahl) :

Subst. pesée = 0 gr. 026; Subst. dosée = 0,0026. N(mmg) = 2,6.

Trouvé : N % 5,07.

Calculé pour C¹⁸H²¹ON : N % = 5,24.

c) *Hydrogénation de l'amide de diphényl.2.propyl.2.propanoïque. Formation du diphényl.1.2.propyl.2.propanol.3.* — L'hydrogénation de cette amide a été faite au moyen d'alcool et de sodium comme il a été indiqué ci-dessus pour l'hydrogénation de ses homologues. Après isolement on obtient, à partir de 10 gr. d'amide, 7 gr. d'un produit épais, visqueux, qui distille sous 15 mm. à 207-210°. Ce produit, qui est le diphényl.1.2.propyl.2.propanol.3., est tellement épais qu'après refroidissement il est impossible de le transvaser sans le chauffer tant il adhère aux parois.

Analyse :

Subst. = 0,1335; CO^2 = 0,41545; H^{20} = 0,1057.

Trouvé : C % = 85,4; H % = 8,8.

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{O}$: C % = 85,3; H % = 8,6.

d) *Oxydation du diphényl.1.2.propyl.2.propanol.3. Préparation du diphényl.2.propyl.2.propanal.3.* — A 12 gr. d'alcool dissous dans 30 cc. d'acide acétique on ajoute 30 cc. d'une solution acétique au 1/10 d'anhydride chromique. L'ensemble est chauffé un quart d'heure à feu nu et une heure au bain-marie. Les eaux acides sont versées dans l'eau, épuisées à l'éther; les éthers sont neutralisés par du carbonate de soude, séchés et distillés au bain-marie. Le produit neutre distille mal; on sépare quelques grammes d'un produit qui distille à 195-200° sous 15 mm. $n_D^{18} = 1,553$). Ce produit se combine au chlorhydrate de semicarbazide et donne quelques cristaux d'une semicarbazone qui, cristallisés 2 fois dans l'alcool, sont fusibles à 192° (bloc Maquenne).

e) *Acide diphényl.1.2.propyl.2.propionique.* — Cet acide a été préparé soit par oxydation de l'alcool de diphényl.1.2.propyl.2.propanol.3., soit par hydratation du nitrile correspondant.

PREMIÈRE MÉTHODE. — Dans l'oxydation de l'alcool primaire trisubstitué, on peut isoler dans les eaux alcalines un produit acide qui, cristallisé dans l'alcool à 50 %, fond à 139° et a été identifié au produit d'hydratation du nitrile diphényl.1.2.propyl.2.propionique.

DEUXIÈME MÉTHODE. — Dans l'hydratation du nitrile diphényl.1.2.propyl.2.propionique par la potasse et l'alcool amylique on isole, si l'on maintient l'ébullition un certain temps, un produit acide qui, cristallisé dans l'alcool dilué, fond à 139°.

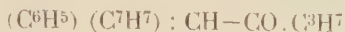
Analyse :

Subst. = 0,1365; CO^2 = 0,40215; H^2O = 0,0946.

Trouvé C % = 80,35; H % = 7,7.

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^2$: C % = 80,6; H % = 7,4.

§ 5. — DIPHÉNYL.1.2.HEXANONE.3.



Cette céton^e a déjà été préparée par benzylation de la phényl.1.pentanone.2. et par action du bromure de magnésium propyle sur le nitrile diphényl.1.2.propionique (1). Elle distille à 210-212° et donne une semicarbazone fusible à 183° et un oxime fusible à 116-117°.

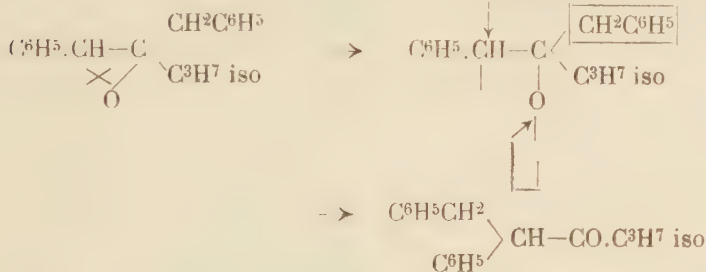
CHAPITRE VI

Oxyde de diphényl. 1. 3. isopropyl. 2. propène. 1.



Syn. : Oxyde de Benzyl isopropylstyrolène.

Par action de l'acide perbenzoïque sur le diphényl.1.3. isopropyl.2. propène.1. il a été isolé 2 formes stéréoisomères de l'oxyde de diphényl.1.3.isopropyl.2. propène.1. l'une cristallisée et l'autre liquide. Ces deux formes du même oxyde s'isomérisent sous l'action de l'acide sulfurique concentré avec coupure de la liaison oxydique avec le carbone monosubstitué, migration du radical benzyle et formation de la diphényl.1.2.méthyl.4.pentanone, suivant le schéma :



L'étude de l'action de la chaleur sur ces deux formes de l'oxyde de diphényl.1.3.isopropyl.2. propène.1. sera poursuivie ultérieurement.

(1) Jeanne LÉVY et JULLIEN, *loc. cit.*

§ 1. — DIPHÉNYL.1.3.ISOPROPYL.2.PROPÈNE.1.

SYN. : BENZYLISOPROPYLSTYROLÈNE

OU PHÉNYL.1.BENZYL.2.MÉTHYL.3.BUTÈNE.1.

Ce carbure se prépare par déshydratation du diphényl.1.3.isopropyl.2.propanol.2.

a) *Préparation du diphényl.1.3.isopropyl.2.propanol.2.*

— A une solution éthérée de chlorure de magnésium benzyle préparée à partir de 36 gr. (3 M.) de magnésium et 190 gr. (3 M.) de chlorure de benzyle on ajoute goutte à goutte 58 gr. d'isobutyrate d'éthyle. On décompose le complexe et on entraîne à la vapeur d'eau le dibenzyle formé. La partie non entraînée est épuisée à l'éther; les éthers, décantés, séchés, sont distillés au bain-marie. Le résidu distille à 200-201° sous 20 mm. et se prend en masse par refroidissement. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 56° (rendement 65 gr.).

b) *Déshydratation du diphényl.1.3.isopropyl.2.propanol.2.*

— La déshydratation du carbinol s'obtient facilement en le distillant en présence de ponce sulfurique; la température s'élève progressivement jusqu'à 315° au fur et à mesure du départ de la vapeur d'eau, on distille ensuite le carbure éthylénique qui passe entre 315-317°, $n_D^{18} = 1,571$. On obtient une huile incolore qui absorbe rapidement la quantité théorique de brome et donne un dérivé bromé huileux.

§ 2. — PRÉPARATION DE DEUX OXYDES STÉRÉOISOMÈRES

DE DIPHÉNYL.1.3.ISOPROPYL.2.PROPÈNE.1.

24 gr. de diphényl.1.3.isopropyl.2.propène.1. dissous dans 50 cm³ de chloroforme sont mis en contact, pendant 48 heures environ, avec une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 1 gr. 98 d'oxygène actif (léger excès par rapport à la quantité théorique). Au bout de ce temps, l'oxydation est terminée. On traite cette solu-

tion jusqu'à neutralisation par une solution de soude à 10 %. puis on décante, et on sèche sur du sulfate de soude. Le chloroforme est distillé au bain-marie et le résidu huileux mis dans un cristalliseur dans lequel il se prend partiellement en masse. Onessore et on isole de fines aiguilles fusibles à 89-90° après une nouvelle cristallisation dans l'alcool. L'huile résiduelle est soumise à la rectification sous pression réduite. On recueille ainsi une huile incolore, douée d'une faible odeur aromatique

$$(E_b_{14} = 188-189^\circ ; n_D^{15} = 1,553).$$

Les deux produits obtenus dans cette oxydation ne sont pas combinables à la semicarbazide, et possèdent la formule élémentaire $C^{18}H^{20}O$. Ils constituent donc deux formes diastéromères du même oxyde.

Analyse de l'oxyde solide :

Subst. = 0,1195 ; $CO_2 = 0,3745$; $H_2O = 0,084$.

Trouvé : C % = 85,47 ; H % = 7,81.

Calculé pour $C^{18}H^{20}O$: C % = 85,7 ; H % = 7,93.

Analyse de l'oxyde liquide :

Subst. = 0,092, $CO_2 = 0,2885$; $H_2O = 0,068$.

Trouvé : C % = 85,52 H % = 8,2.

Calculé pour $C^{18}H^{20}O$: C % = 85,7 ; H % = 7,93.

§ 3. — ISOMÉRISATION DES DEUX OXYDES

DE DIPHÉNYL.1.3.ISOPROPYL.2.PROPÈNE.1.

PAR L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ (1).

1) *Isomérisation de l'oxyde solide :*

On ajoute par petites fractions quelques grammes de cet oxyde dans dix fois son poids d'acide sulfurique concen-

(1) L'isomérisation par la chaleur des deux formes de l'oxyde de diphényl.1.3.isopropyl.2.propène.1. qui offre certaines difficultés sera poursuivie ultérieurement.

tré refroidi à 0°. On laisse reposer le mélange pendant 15 minutes, puis on le verse sur la glace, et on épuise le produit acide formé à l'éther. Ces éthers sont séchés sur du sulfate de soude anhydre et distillés au bain-marie. Le résidu est dissous dans l'alcool, et on ajoute une solution aqueuse concentrée d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide. Peu à peu se cristallise une semicarbazone fusible à 208° qui est identifiée par comparaison directe avec la semicarbazone de la diphényl.1.2.méthyl.4.pentanone.3. préparée par synthèse (voir ci-dessous).

2) *Isomérisation de l'oxyde liquide :*

On opère exactement comme il est indiqué ci-dessus. Cet acide s'isomérise sous l'action de l'acide sulfurique concentré en donnant la diphényl.1.2.méthyl.4.pentanone.3.

§ 4. — DIPHÉNYL.1.2.MÉTHYL.4.PENTANONE.3.



Cette cétone a déjà été préparée par benzylation de l'isopropylbenzylcétone. Elle distille sous 27 mm. à 187-200°, $d_0^4 = 1,148$, se prend en masse à la longue et donne des cristaux fusibles à 49-50°. Elle fournit une semicarbazone fusible à 205-206° et un oxime fusible à 122-123°.

QUATRIÈME PARTIE

EXPOSITION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS DANS L'ISOMÉRIISATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE TRISUBSTITUÉS.

Les réactions d'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués de formule générale $\text{Ar} \cdot \text{CH} - \text{O} - \text{C} : (\text{R}) (\text{R}')$

comportent, comme nous l'avons déjà indiqué dans l'introduction de ce travail, deux phénomènes distincts, à savoir : la rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec l'un des carbones voisins, et la migration de l'un ou l'autre des radicaux fixés sur le carbone disubstitué.

Chacun de ces deux phénomènes peut être défini avec précision dès que l'identification rigoureuse des produits finaux de l'isomérisation a eu lieu car, le plus souvent, la transformation de l'oxyde d'éthylène en ses isomères ne peut se produire que par un seul mécanisme bien déterminé. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans une même série permettent donc de formuler une comparaison des capacités affinitaires de quelques groupes de radicaux ainsi qu'une classification de leurs aptitudes migratrices ; les règles que nous avons pu déduire des exemples étudiés sont en concordance, comme nous le montrerons ci-dessous, avec les connaissances actuellement acquises dans des séries analogues, et notamment dans la déshydratation des glycols trisubstitués secondaires tertiaires de même structure.

Nous exposerons successivement l'influence exercée par les capacités affinitaires des divers radicaux sur la rupture de la liaison de l'oxygène pontal ainsi que sur la réorganisation de la molécule et la migration des radicaux.

CHAPITRE PREMIER

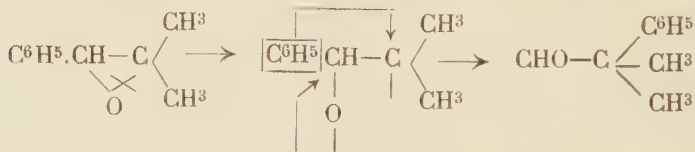
Influence des capacités affinitaires des radicaux substituants sur le sens de la rupture de la liaison de l'oxygène pontal dans les oxydes d'éthylène trisubstitués.

A. — Etudes des cas connus.

Nous pouvons ramener les exemples étudiés à deux groupes extrêmes qui comportent chacun un sens de rupture différent suivant les capacités affinitaires relatives des radicaux R et R' et du radical cyclique envisagé. Nous examinerons séparément chacun de ces deux groupes.

1° Rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone disubstitué.

Cette rupture a été observée lorsqu'on prend pour Ar un radical phényle et pour R un méthyle. La réorganisation de la molécule se poursuit par migration du radical phényle et formation d'un produit aldéhydique suivant le schéma :



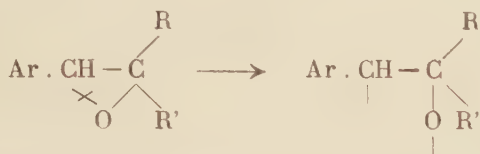
Si l'on admet que la liaison qui se rompt est la plus faible (1) et que l'état de cette liaison provient des capacités affinitaires plus ou moins grandes des radicaux fixés sur l'atome intéressé, on peut tirer des renseignements sur la capacité affinitaire du groupe ($\text{C}^6\text{H}_5 + \text{H}$) comparée à celle de deux radicaux méthyle et l'inégalité suivante peut être formulée :



(1) De nombreux exemples étudiés par divers auteurs justifient cette manière de voir : HOERING, *loc. cit.* (1905) ; FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.*, t. CXLI, p. 662 (1905) ; TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bul. Soc. Chim.*, t. XXXIX, p. 763 (1926) ; LAGRAVE, *Ann. Phys. et Chim.*, *loc. cit.* (1927).

2° Rupture de la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone monosubstitué.

En modifiant les capacités affinitaires des radicaux substituants de l'oxyde d'éthylène étudié précédemment, on peut changer le sens de la rupture de la liaison de l'oxygène pontal :



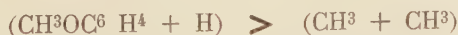
Une telle formule intermédiaire peut être obtenue, comme nous le montrerons ci-dessous, soit en augmentant la capacité affinitaire du radical cyclique, soit en diminuant la capacité affinitaire des deux radicaux R et R'.

a) 1^{er} Cas : Ar = CH³OC⁶H⁴ et R = R' = CH³.

Dans ce cas la rupture a lieu du côté du carbone monosubstitué ; elle est suivie d'une migration du radical méthyle et formation d'un produit cétonique :



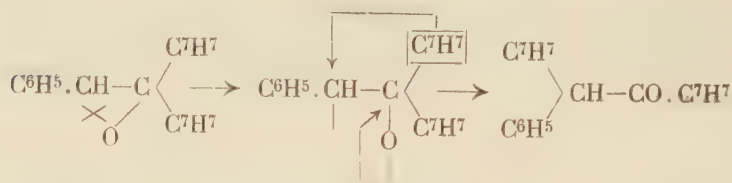
On peut déduire de cette réaction que la capacité affinitaire du radical anisyle augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est supérieure à la capacité affinitaire de deux méthyles



b) 2^e Cas : Ar = C⁶H⁵ et R = R' = C⁶H⁵CH².

De même, avec l'oxyde de dibenzystyrolène, quoique pour des raisons différentes, la rupture de la liaison de l'oxy-

gène pontal se produit avec le carbone portant le radical aromatique (1) elle est suivie de la migration du radical benzyloxy :



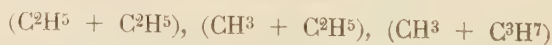
On peut en conclure que la capacité affinitaire de deux benzyles est inférieure à celle du radical phényle.

Ces premiers résultats très homogènes, et en accord avec les conclusions antérieurement exposées, nous ont encouragé à faire varier les valeurs des capacités affinitaires des radicaux acycliques ou mixtes par rapport à celle du radical phényle. Nous avons alors pris pour radicaux R et R' des valeurs limites pour lesquelles il n'est pas possible de prévoir a priori dans l'état actuel de nos connaissances le sens suivant lequel s'effectuerait la rupture de la liaison oxydique.

B. — Discussion des exemples examinés dans le présent travail.

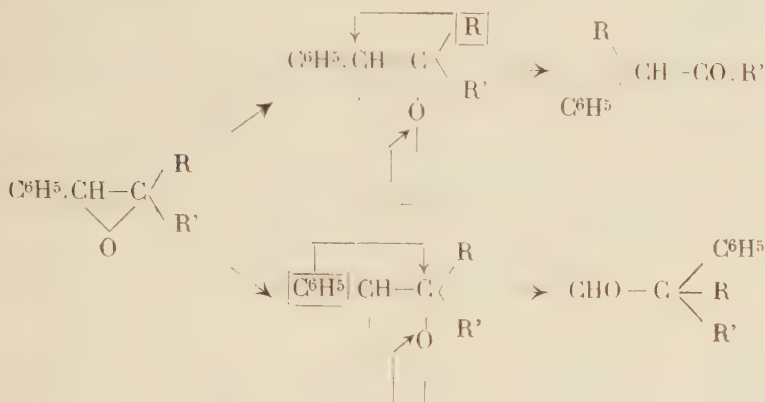
C'est ainsi que dans une première série d'essais nous avons opposé successivement le radical phényle aux groupes suivants $(\text{C}^2\text{H}_5 + \text{C}^2\text{H}_5)$, $(\text{CH}^3 + \text{C}^2\text{H}_5)$, $(\text{CH}^3 + \text{C}^3\text{H}_7)$; dans une deuxième série d'expériences, nous avons comparé le phényle au radical benzyloxy additionné d'un radical acyclique quelconque.

1° Comparaison de la capacité affinitaire du groupe
 $(\text{C}^6\text{H}_5 + \text{H})$
à celle de chacun des deux groupes



(1) La rupture a lieu du même côté si $\text{AR} = \text{CH}_3\text{OC}^6\text{H}_5$ (M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, loc. cit.).

Dans les trois cas envisagés successivement nous avons obtenu une double rupture simultanée des liaisons de l'oxygène pontal avec chacun des deux carbures auquel il est lié, et formation d'un mélange des produits cétonique et aldéhydrique.



Une telle rupture simultanée des deux liaisons de l'oxygène pontal avait été observée exceptionnellement par Ipatieff (1) dans le cas de l'oxyde de propylène $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} - \text{CH}^2$



qui donne simultanément de petites quantités d'acétone et du propanal en quantité prépondérante. Les trois oxydes d'éthylène trisubstitué signalés ci-dessus sont, avec l'oxyde de propylène, les seuls exemples jusqu'ici connus d'une rupture qui s'effectue en partie sur l'une, en partie sur l'autre des liaisons de l'oxygène pontal.

Tandis que pour l'oxyde de diéthylstyrolène $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{O} - \text{C} (\text{C}^2\text{H}_5)^2$ ces deux réactions semblent sensi-

blement égales, dans les deux autres cas étudiés, l'une des réactions l'emporte sur l'autre. C'est ainsi que dans le cas de l'oxyde de méthyléthylstyrolène $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{O} - \text{C} : (\text{CH}^3)$

(1) IPATIEFF, LEONTOWITCH, *D. Ch. G.*, t. XXXVI, p. 2016 (1903).

(C²H⁵) le produit cétonique est le plus abondant, alors que dans l'isomérisation du méthylpropylstyrolène

C⁶H⁵.CH—O—C : (CH³) (C³H⁷) comme dans celle de

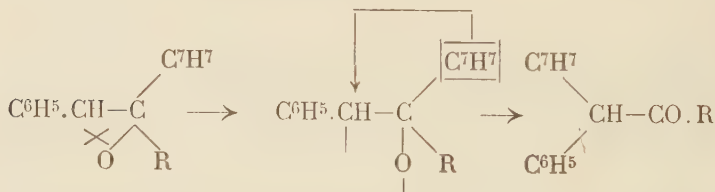
l'oxyde de propylène, c'est le produit aldéhydique qui domine, tandis que le produit cétonique n'existe qu'à l'état de traces.

A cause des difficultés rencontrées dans la séparation des isomères et de l'impossibilité de les doser quantitativement, nous n'avons pas cru devoir établir de distinction entre ces trois exemples et nous avons admis que la capacité affinitaire du radical phényle augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est sensiblement égale à la capacité affinitaire des deux radicaux éthyle ou à celle des deux groupes



2° Comparaison de la capacité affinitaire du groupe (C⁶H⁵ + H) aux groupes (C⁷H⁷ + R).

Dans tous les exemples, la rupture s'effectue entre l'oxygène pontal et le carbone monosubstitué ; elle est suivie de la migration du radical benzyle avec formation d'un produit cétonique.

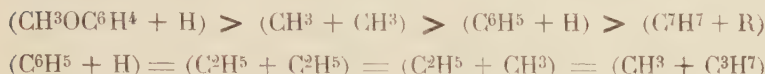


La capacité affinitaire du radical phényle augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est donc supérieure à celle du radical benzyle augmentée d'un radical acyclique quelconque



En résumé, cette étude de la valeur relative des capacités affinitaires d'après l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués montrent que, entre les deux termes extrêmes, le

méthyle et le benzyle qui ont, l'un la plus forte, l'autre la plus faible capacité affinitaire et pour lesquels la rupture de la liaison oxydique a lieu tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, il existe des radicaux intermédiaires dont les capacités affinitaires prises deux à deux peuvent être rangées comme suit :



CHAPITRE II

Étude comparée des aptitudes migratrices des radicaux acycliques.

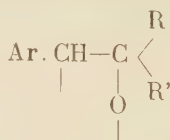
De nombreuses expériences ont montré qu'au cours de certaines réactions (désamination, déshydratation, isomérisation) un radical peut changer de place dans la molécule, de sorte que le produit final a un squelette carbone différent du produit qui a servi de point de départ à la réaction. Dans ces réactions transpositrices, la théorie prévoit plusieurs résultats possibles, suivant que l'un ou l'autre des radicaux susceptibles de se déplacer émigrent. Cette faculté d'émigrer que certains radicaux semblent posséder à des degrés divers a été considérée par certains auteurs comme une propriété caractéristique du radical ; aussi a-t-on cherché, dans une première étape, d'une part à classer les radicaux d'après leurs aptitudes migratrices relatives, d'autre part à découvrir les rapports existant entre cette tendance à la migration et les autres propriétés des radicaux (poids moléculaire, capacité affinitaire). Cependant, comme les conclusions qui ont été formulées sont contradictoires suivant que les radicaux envisagés appartiennent à l'une ou l'autre des séries aliphatiques ou aromatiques, il n'a pas encore été possible de classer les radicaux d'après leurs plus ou moins grandes tendances à émigrer (1).

(1) De plus, de récents travaux de Mme RAMART et de ses collaborateurs ont montré que l'on pouvait obtenir à volonté dans les déshy-

Une analyse détaillée des résultats obtenus dans différentes séries et une discussion des diverses interprétations proposées jusqu'ici, avait amené il y a quelques années M. Lagrave (1) à admettre que la tendance à émigrer d'un radical est la résultante de deux propriétés dont l'une est en rapport avec l'affinité de liaison du radical avec le carbone auquel il est directement lié et dont l'autre dépend de l'affinité échangée à distance par ce radical avec l'atome de carbone vers lequel il émigre.

Si l'on accepte une telle hypothèse, l'aptitude migratrice ne peut plus être considérée comme une propriété spécifique d'un radical, mais comme un phénomène essentiellement variable en dépendance étroite avec la structure de la molécule qui en est le siège. La comparaison des aptitudes migratrices des divers radicaux ne peut donc avoir lieu que dans une même série ou dans des séries dans lesquelles la phase de désorganisation provoquée par des phénomènes divers (isomérisation, déshydratation) peut conduire à la même forme intermédiaire.

Comme le mécanisme adopté ci-dessus pour expliquer l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués conduit dans certains cas à la même forme intermédiaire



que celle qui a été proposée dans la déshydratation sulfurique des glycols secondaires tertiaires



nous comparerons entre elles les deux classifications des aptitudes migratrices des radicaux qui ont été déduites de ces deux séries d'expériences.

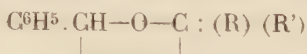
dratations d'alcools et de glycols l'un ou l'autre des isomères théoriquement possibles par migration de l'un ou l'autre des radicaux en opérant à des températures déterminées, le corps le plus exothermique étant celui qui se forme à la plus haute température. Ainsi suivant la température à laquelle s'effectue la réaction, l'un ou l'autre des radicaux émigre.

(1) LAGRAVE, *loc. cit.* (1927).

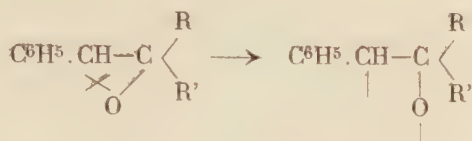
(2) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R. Ac. Sc., loc. cit.* (1928).

Nous exposerons tout d'abord les résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne les aptitudes migratrices des radicaux dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués, puis nous les comparerons à celles qui ont été observées dans la déshydratation des glycols secondaires tertiaires de même structure.

Migrations observées dans l'isomérisation des oxydes



L'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués peut se produire dans un certain nombre de cas, comme nous l'avons déjà observé, par rupture de la liaison oxydique avec le carbone monosubstitué suivie de la migration nécessaire de l'un des radicaux R ou R'.



Dans ces conditions bien définies, il devient possible de comparer entre eux les radicaux R et R' au point de vue de leurs aptitudes migratrices.

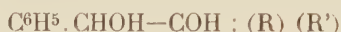
Si l'on rassemble les résultats expérimentaux obtenus et si l'on considère que les aptitudes migratrices des radicaux méthyle et propyle ne sont pas différentes (1), l'ordre dans lequel se rangent les aptitudes migratrices décroissantes des radicaux correspond à la classification des mêmes radicaux d'après leurs capacités affinitaires croissantes.

Ainsi en ce qui concerne l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués les aptitudes migratrices et les capa-

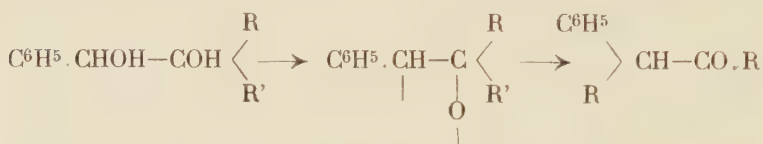
(1) Les faibles quantités de phényl.2.hexanone.3. : $(\text{C}^6\text{H}_5)(\text{CH}_3):\text{CH}-\text{CO}.\text{C}^3\text{H}_7$ obtenues dans l'isomérisation de l'oxyde de méthyl propyl styrolène ne permettent pas de comparer les aptitudes migratrices du méthyle et du propyle. Il faut d'ailleurs signaler que la déshydratation du phényl méthyl propyl glycol n'a pas permis d'avantage de comparer les aptitudes migratrices du méthyle et du propyle. En effet, dans cette déshydratation les deux produits théoriquement possibles ont été isolés sans que leur dosage puisse être effectué.

cités affinitaires des radicaux acycliques ou mixtes varient en sens inverse.

Migrations observées dans la déshydratation des glycols



L'étude de la déshydratation de ces glycols qui a été effectuée récemment, a montré que la déshydratation se produit par départ de l'oxhydryle secondaire et migration d'un des radicaux R ou R'.



Cette étude, qui est actuellement poursuivie, a montré, pour un certain nombre de cas, que, comme dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués, ce sont le plus généralement les radicaux à faible capacité affinitaire qui possèdent la plus grande tendance à émigrer.

CONCLUSIONS. — L'étude de l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}-\text{O}-\text{C} : (\text{R}) (\text{R}')$ comme celle de la déshydratation sulfurique des glycols $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}-\text{COH} : (\text{R}) (\text{R}')$ nous a conduit à admettre que les radicaux acycliques ainsi que le radical benzyle ont une tendance à la migration qui varie en raison inverse de leurs capacités affinitaires.

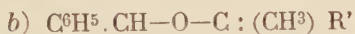
CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. CONCLUSIONS EXPÉRIMENTALES

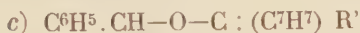
1° Il a été préparé quelques oxydes d'éthylène trisubstitués appartenant aux 3 types suivants :



dans lesquels R est soit un méthyle, soit un éthyle ;



dans lesquels R' est soit un éthyle, soit un propyle ;



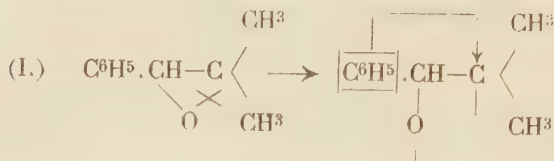
dans lesquels R' est soit un méthyle, soit un éthyle, soit un propyle, soit un isopropyle.

2° Ces oxydes d'éthylène sont obtenus par oxydation perbenzoïque des dérivés éthyléniques préparés le plus généralement à partir d'alcools tertiaires $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2-\text{COH} : (\text{R}) \text{R}'$ eux-mêmes obtenus par action de bromure de magnésium alcoyle sur la phénylacétone, l'éther phénylacétique ou les éthers sels de formule $\text{R}-\text{COOC}^2\text{H}^5$.

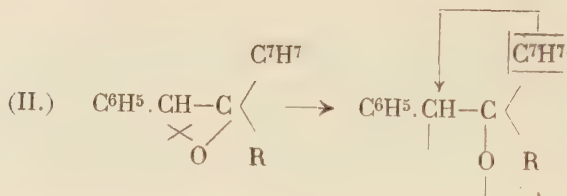
3° Ces oxydes d'éthylène s'isomérisent sous l'influence de la chaleur soit en aldéhydes $(\text{C}^6\text{H}^5) (\text{R}) (\text{R}') : \text{C}-\text{CHO}$, soit en cétones $(\text{C}^6\text{H}^5) (\text{R}) : \text{CH}-\text{CO}.\text{R}'$ soit simultanément en un mélange d'aldéhyde et de cétone, suivant que la rupture de la liaison de l'oxygène pontal s'effectue d'un côté ou de l'autre ou des deux côtés à la fois.

a) La rupture de la liaison de l'oxygène pontal a lieu

exclusivement du côté du carbone disubstitué dans le cas unique où R est un radical méthyle (schéma I) :



b) La rupture a lieu du côté du carbone monosubstitué dans le cas où R est un benzyle et R' successivement un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle ou un benzyle (schéma II) :



c) La rupture a lieu simultanément dans les deux sens (schéma I et II) soit dans le cas où R et R' sont deux éthyles, soit dans le cas où R est un méthyle et R' successivement un éthyle ou un propyle.

II. CONCLUSIONS THÉORIQUES

Deux phénomènes distincts interviennent dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{O} - \text{CH} : (\text{R}) \text{R}'$;

d'une part, la rupture de l'une ou de l'autre des liaisons de l'oxygène pontal et, d'autre part, la migration de l'un des

radicaux acycliques substituant l'un des carbones de la fonction oxyde. Chacun de ces phénomènes donne lieu aux conclusions suivantes concernant les capacités affinitaires ou les aptitudes migratrices comparées des radicaux.

1° *Capacités affinitaires.*

Si l'on admet que la rupture de l'oxygène pontal se produit sur la liaison qui lie l'oxygène au carbone dont les substituants possèdent les plus fortes capacités affinitaires, on peut déduire des faits résumés ci-dessus que la capacité affinitaire du radical phényle augmentée de celle d'un hydrogène est tantôt inférieure à celle de deux radicaux méthyle



tantôt sensiblement égale à celle de deux radicaux éthyle, ainsi qu'à celle de l'un des deux groupes



tantôt inférieure à celle du radical benzyle augmenté d'un radical quelconque :



2° *Aptitudes migratrices.*

Des divers cas étudiés ci-dessus on peut classer comme il suit les radicaux examinés d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes : C^7H_7 , C^2H^5 , CH^3 .

Nous pouvons donc en conclure que, dans les séries étudiées, les radicaux à faible capacité affinitaire sont ceux qui possèdent les aptitudes migratrices les plus prononcées.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

CELLULES PHOTOÉLECTRIQUES.

Vu et approuvé :

Paris, le 4 Novembre 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu, et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

